ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ALDÉHYDES
ET LEURS DÉRIVÉS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION DES ÉCOLES SUPÉRIEURES DE PHARMACIE

(Section des Sciences physiques)

PAR

GUSTAVE MASSOL

Pharmacien supérieur
Licencié ès-sciences physiques
Lauréat de l'École. 1er Prix, concours de 1875, 1876, 1877 (3e année, Médaille d'or)
Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GROLLIER ET FILS, BOULEVARD DU PEYROU

1882







ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ALDÉHYDES
ET LEURS DÉRIVÉS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION DES ÉCOLES SUPÉRIEURES DE PHARMACIE

(Section des Sciences physiques)

PAR

GUSTAVE MASSOL

Pharmacien supérieur
Licencié ès-sciences physiques
Lauréat de l'École. 1er Prix, concours de 1875, 1876, 1877 (3e année, Médaille d'or)
Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GROLLIER ET FILS, BOULEVARD DU PEYROU

1882

CONCOURS D'AGRÉGATION

SCIENCES PHYSIQUES

Juges titulaires :

MM. BERTHELOT, *Président*.
TROOST.
BOUIS.
LEROUX.
RICHE.
JUNGFLEISCH.
SCHLAGDENHAUFFEN.

Juges suppléants :

MM. BOURGOIN.
BOUCHARDAT.
PRUNIER.
QUESNEVILLE.

Candidats :

MM. HELD.
MALOSSE.
MASSOL.
MOISSAN.
VILLIERS.

ALDÉHYDES

ET LEURS DÉRIVÉS

Liebig donna le nom d'*aldèyhde* à un composé dérivé de l'alcool par oxydation, et isolé pour la première fois par Dœbereiner.

Sa constitution ne différait de celle de l'alcool que par une certaine quantité d'hydrogène en moins ; de là son nom : *al dèhyde* de *alcool dehydrogenatum*.

Plus tard, on a isolé, soit d'une manière analogue en partant des alcools, soit par des procédés très-variés, toute une série d'autres composés, présentant un certain nombre de réactions communes.

On étendit alors l'acception du mot primitif, et, ainsi qu'il arrive souvent en chimie, le nom appliqué d'abord à une espèce est devenu le nom générique d'une fonction spéciale et bien définie. C'est ainsi qu'ont été dénommées les fonctions : alcool, glycol, glycerine, glucose, phénol..., etc.

Les aldéhydes ont été obtenues par l'oxydation des alcools primaires, et elles-mêmes par une oxydation plus énergique se tranforment en acides. Les résultats de l'expérience indiquent que l'aldéhyde diffère de

l'alcool par perte de deux atomes d'hydrogène ; or, les alcools primaires sont caractérisés par le groupement $C \begin{array}{l} - H \\ - H \\ - OH \end{array}$. La perte d'hydrogène peut se faire de deux manières différentes : ou bien les deux atomes d'hydrogène, unis au carbone, vont être oxydés et transformés en eau, et le groupement devient — $C \equiv OH$; ou bien un seul de ces hydrogènes sera enlevé en même temps que l'hydrogène oxhydrylique, et dans ce cas, l'atome d'oxygène diatomique viendra saturer l'atomicité du carbone devenue libre par suite du départ d'hydrogène, ce qui est exprimé par la formule — $C \begin{array}{l} = O \\ - H \end{array}$

L'expérience devait décider entre ces deux hypothèses ; or, elle démontre que les faits ne répondent en rien à la première, tandis qu'ils sont naturellement exprimés pour la seconde ; nous sommes donc amenés à admettre que l'oxygène est fixé au carbone par ses deux atomicités.

Les aldéhydes se transforment en acides par oxydation directe, et en chlorures d'acides par l'action du chlore.

On a été ainsi amené à considérer les aldéhydes comme les hydrures de radicaux acides, et Gerhardt, le premier, dans son traité de Chimie, nomma l'aldéhyde ordinaire hydrure d'acétyle, et l'essence d'amandes amères hydrure de benzoïle.

$C^2H^3O.\ H$	$C^7H^5O.\ H$
Hydrure d'acétyle.	Hydrure de benzoïle.

Plus tard, on les a considérées comme les hydrates de radicaux non saturés : en particulier l'aldéhyde était de l'hydrate de vinyle $C^2H^3.\ OH$. On expliquait ainsi sa transformation en chloracetène $C^2H^3.\ Cl$, sous l'influence de l'oxychlorure de carbone. Cette manière de voir est aujourd'hui abandonnée.

MM. Kekulé et Zincke ont d'ailleurs montré que le composé C^2H^3Cl ne se formait pas dans ces conditions.

Le perchlorure de phosphore enlève l'atome d'oxygène de la caractéristique et y substitue deux atomes de chlore, on admit alors que l'al-

déhyde était l'oxyde d'un radical diatomique $(C^2H^4)''O$, le chlorure était $C^2H^4Cl^2$. Enfin, ce radical diatomique fonctionnait dans les dérivés obtenus avec l'ammoniaque (hydramides), les ammoniaques composées (amylamines, phénamines, etc.) et les amides.

Toutes ces formules ont été données en vue d'expliquer telle ou telle réaction ; une formule plus générale est celle indiquée par Lieben, qui considère les aldéhydes comme formées par le carbonyle uni d'une part à un atome d'hydrogéne, de l'autre à un radical hydrocarboné monoatomique, c'est celle qui est acceptée aujourd'hui par tous les chimistes.

$$R' - C \begin{matrix} = O \\ - H \end{matrix}$$

Un alcool dérive de l'hydrocarbure correspondant par substitution de l'oxhydryle à un atome d'hydrogéne. Mais on conçoit que par les mêmes moyens on puisse faire cette substitution deux, trois et même quatre fois ; seulement, dans les composés ainsi formés, les oxhydryles, étant très-prés l'un de l'autre, sont dans des conditions très-favorables pour former de l'eau.

L'expérience vérifie cette manière de voir, et en général, toutes les fois que dans une réaction il tend à se séparer un corps renfermant 2, 3 ou 4 oxhydryles dans le même carbone, il y a déshydratation, et on n'obtient que l'anhydride.

Considérons cependant ces composés oxhydrylés, et voyons ce que peuvent être leurs anhydrides.

Examinons d'abord un atome de carbone : en vertu de sa tétratomicité, il pourra fixer 4 oxhydryles et donner une sorte de tétra-alcool, $C(OH)^4$, non isolable sans doute, mais qui, en se déshydratant, va nous fournir des produits bien connus. Le 1er anhydride est le composé $CO \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$, qui renferme encore deux oxhydryles, on pense qu'il existe dans les solutions aqueuses de gaz carbonique, et dans tous les cas on connaît un très grand nombre de sels qui lui correspondent : les carbonates.

Par la plus légère élévation de température, cet acide subit une nou-

velle déshydratation, et l'anhydride carbonique CO^2, composé gazeux, se dégage.

Rarement un atome de carbone est ainsi isolé, le plus souvent il se soude à d'autres atomes, et alors le nombre de ses atomicités libres diminue.

Il peut échanger une seule atomicité avec un carbone voisin, et le groupement CH^3 uni à l'hydrocarbure $(R)'$ pourra fournir trois produits de substitution, suivant que l'on remplacera 3, 2 ou un seul hydrogène par des oxhydryles.

Les composés trioxhydylés sont bien connus, et le plus souvent isolables. M. Grimaux leur a donné le nom générique de carbérines :

$$R' - C \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Ce sont les hydrates des acides monobasiques. On connaît leurs dérivés. Ainsi $R' - C \begin{cases} OR' \\ OH \\ OM \end{cases}$ n'est autre chose qu'un sel acide ; par exemple, dans la série éthylique, nous trouvons l'acétate acide de potassium

$$CH^3 - C \begin{cases} O.\ C^2H^3O \\ OH \\ OK \end{cases}$$

correspondant à l'acétyl-carbérine.

Par perte d'une molécule d'eau, les carbérines donnent des acides ; ceux-ci à leur tour forment des anhydrides d'acides, par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide, ces anhydrides pouvant d'ailleurs être fournis par deux acides différents.

Au lieu d'une carbérine, considérons le composé correspondant aux glycols, c'est-à-dire renfermant deux oxhydryles unis au même carbone

$$R' - C \begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$$

On ne connaît qu'un seul composé qui, dans les conditions ordinaires de température et de pression, renferme ainsi deux OH juxtaposés, sans

qu'il y ait formation d'une molécule d'eau, c'est l'hydrate de chloral $CCl^3CH(OH)^2$, correspondant au glycol éthylidénique $CH^3 — CH(OH)^2$; mais ce dernier n'est pas stable, et dès qu'on essaye de le mettre en liberté, il perd une molécule d'eau et donne une *aldéhyde :* $R' — C \begin{smallmatrix} =O \\ -H \end{smallmatrix}$.

Les aldéhydes seraient donc les anhydrides de ces glycols, et cette manière de voir est entièrement confirmée par les nombreux composés que donnent les aldéhydes : chlorures, chloro-ethylines, acétals, combinaisons avec les bisulfites alcalins, l'ammoniaque, etc., qui tous peuvent être considérés comme des dérivés de ces mêmes glycols.

Enfin, si ce même carbone ne renferme qu'un oxhydrile $R' — C \left\{ \begin{matrix} OH \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ on a un alcool primaire. Ceux-ci ne peuvent perdre de l'eau qu'en réagissant sur un groupement voisin et donnent alors naissance aux oxydes de radicaux alcooliques, appelés aussi éthers proprement dits ; mais ces composés diffèrent complétement de ceux que nous avons à étudier.

Un même atome de carbone peut échanger deux atomicités avec deux atomes voisins ; dans ce cas, il sera entièrement saturé par deux oxhydryles et formera un groupement représenté par la formule générale $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, R et R' étant deux radicaux monoatomiques quelconques. On a ainsi une sorte de glycol que l'on peut appeler secondaire et qui manifeste aussi une grande tendance à perdre de l'eau. Son anhydride de la formule R — CO — R' est une *acétone*, et les dérivés des acétones peuvent être considérés comme se rapportant à ces sortes de glycols.

Quant à l'atome de carbone uni à trois atomes voisins, il ne peut fixer qu'un oxhydryle et donner un alcool tertiaire.

$$\begin{matrix} & R & \\ & | & \\ R' — & C & — OH \\ & | & \\ & R'' & \end{matrix}$$

Ces alcools peuvent perdre de l'eau de deux manières : ou bien deux molécules s'unissent par perte d'une molécule de H^2O, et alors on a un oxyde, ou bien l'oxhydryle s'unit avec un atome d'hydrogène des radicaux hydrocarbonés voisins, et il y a une double soudure entre deux carbones, on a dans ce cas un hydrocarbure non saturé.

En résumé, nous venons de voir que les aldéhydes peuvent être considérées comme les anhydrides de glycols primaires, et les acétones comme les anhydrides de glycols secondaires, glycols dans lesquels les deux oxhydryles sont unis au même carbone.

La substitution d'un atome d'hydrogène à l'un des deux oxhydryles de ces sortes de glycols, ramène les premiers à l'état d'alcools primaires et les seconds à l'état d'iso-alcools ou alcools secondaires.

Il en résulte que, par oxydation, les alcools primaires pourront seuls donner des aldéhydes, les alcools secondaires ne pourront fournir que des acétones ; c'est là le résultat expérimental, et les formules atomiques ne servent qu'à l'exprimer.

Mais on connaît des alcools primaires normaux et non normaux, on aura donc des aldéhydes normales et non normales.

Les alcools polyatomiques pourront également fournir des composés capables de remplir deux ou plusieurs fois la fonction aldéhyde, ainsi que des aldéhydes à fonctions mixtes : aldéhydes alcools, aldéhydes acides, etc...

Ex. : au glycol éthylique correspondent une dialdéhyde, un aldéhyde-alcool et un aldéhyde acide.

$CH^2.OH$ | $CH^2.OH$	$CO.H$ $CO.H$	$CH^2.OH$ | $CO.H$	$CO.OH$ | $CO.H$
Glycol.	Glyoxal.	(Aldéhyde-alcool).	Acide glyoxylique.

On connaît aussi des aldéhydes phénols et des aldéhydes éthers correspondant à la série aromatique.

La transformation possible des aldéhydes en alcool primaire et en acide, renfermant le même nombre d'atomes de carbone, constitue un des principaux caractères de cette fonction.

M. Wurtz définit les aldéhydes : « Des composés neutres qui ne diffèrent de leur acide que par deux équivalents d'oxygène en moins, et qui peuvent toujours régénérer cet acide par une simple fixation d'oxygène. »

Il faut y ajouter leur facile combinaison avec l'ammoniaque et surtout avec les bisulfites alcalins, qui donnent des composés cristallisables, la réduction du nitrate d'argent, etc.

L'étude des aldéhydes sera divisée en deux parties : la 1re partie comprendra les aldéhydes proprements dits ; la 2e partie sera consacrée aux aldéhydes à fonctions mixtes.



1RE PARTIE

ALDÉHYDES PROPREMENT DITES

CHAPITRE I

MODES DE PRÉPARATION ET DE FORMATION

Nous avons réuni dans ce chapitre les modes de préparation généraux qui s'adressent à toutes les aldéhydes, et quelques modes de formation qui permettent d'obtenir plus facilement quelques-unes d'entre elles.

PRÉPARATION : 1° *Oxydation ménagée des alcools primaires.* — L'oxydation peut être effectuée de diverses manières. Le plus souvent on emploie un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, ou quelquefois du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

L'acide nitrique, surtout étendu d'eau, peut aussi être employé, mais avec précaution.

Les aldéhydes prennent encore naissance par l'oxydation des alcools correspondants en présence du platine incandescent (expérience de la lampe sans flamme) ou mieux du noir de platine.

Le contact de l'air en présence des corps poreux détermine aussi cette oxydation : Kreamer et Pinner, Kékulé, ont signalé l'oxydation de l'alcool éthylique traversant les filtres en charbon, où il se trouve en contact avec une grande quantité d'air.

Le procédé par oxydation ménagée est général, il s'adresse aussi bien aux aldéhydes grasses qu'aux aldéhydes aromatiques, saturées ou non saturées, normales ou non normales.

Ex. : $C^2H^5.OH + O = C^2H^3O.H + H^2O$

Alcool éthylique. Aldéhyde.

$CH^2 = CH - CH^2.OH + O = CH^2 = CH - CO.H + H^2O$

Alcool allylique. Aldéhyde acrylique.

$C^6H^5.CH^2.OH + O = C^6H^5.CO.H + H^2O$

Alcool benzylique. Ald. benzoïque.

Dans cette réaction l'oxydation se fait dans le caractéristique alcoolique $\overset{|}{C} \begin{smallmatrix} = H^2 \\ - OH \end{smallmatrix}$, l'oxygène s'empare de deux atomes d'hydrogène pour former de l'eau, et le résidu $\overset{|}{C} \begin{smallmatrix} = O \\ - H \end{smallmatrix}$ constitue la caractéristique de la fonction aldéhyde.

Ce procédé ne donne pas l'aldéhyde pure, il se forme en outre l'acide correspondant, qui réagissant sur l'alcool fournit un éther. Dans quelques cas l'aldéhyde donne des dérivés : ainsi dans la préparation de l'aldéhyde ordinaire il se forme de l'acétal.

2° *Distillation sèche d'un mélange de formiate de calcium avec le sel de calcium de l'acide dont on veut préparer l'aldéhyde.* — Piria a d'abord obtenu par ce procédé quelques aldéhydes aromatiques ; Limpricht l'a appliqué à la préparation des aldéhydes grasses. Pour que l'opération réussisse, il est nécessaire de bien mélanger les deux sels, et de ne distiller le mélange que par petites portions.

Il se forme du carbonate de calcium et l'aldéhyde distille.

Ex. : $\begin{matrix} C^5H^9O.O \\ C^5H^9O.O \end{matrix} > Ca + \begin{matrix} CHO.O \\ CHO.O \end{matrix} > Ca = 2CO^3Ca + 2C^5H^{10}O$

Valériate de calcium. Formiate de calcium. Aldéhyde isovalérique.

C'est par ce procédé que l'on a préparé les aldéhydes propionique, caprylique, œnanthylique (Limpricht), caproïque (Rossi), etc., benzoïque (Piria), etc...

3° Les aldéhydes ont été obtenues synthétiquement en partant des hydrocarbures, soit par oxydation directe des carbures C^nH^{2n}, soit par substitution d'un atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène dans les carbures C^nH^{2n+2}. Dans ce dernier cas il faut passer par les dérivés chlorés.

$$C^2H^4 + O = C^2H^4O$$

Éthylène. Aldéhyde.

C^2H^6 se transforme en $C^2H^4Cl^2$, puis en C^2H^4O

Éthane. Aldéhyde.

État naturel. — Quelques aldéhydes existent à l'état de liberté dans la nature, soit isolées, soit mélangées à d'autres produits le plus souvent très-différents. Dans quelques cas l'aldéhyde ne préxiste pas, mais elle prend naissance par suite de réactions chimiques.

L'aldéhyde ordinaire se trouve dans l'alcool brut de betteraves, de pommes de terre, et l'alcool de garance (Gunning). L'aldéhyde laurique dans l'essence de rue (G. Williams). L'aldéhyde cuminique dans l'essence de cumin; l'aldéhyde cinnamique dans les essences de canelle et de cassia. L'aldéhyde benzoïque se trouve dans l'essence d'amandes amères; elle prend naissance dans le dédoublement d'un glucoside : l'amygdaline, sous l'influence d'un ferment particulier, l'émulsine, que l'on retrouve également dans les amandes douces et les amandes amères.

L'équation qui représente cette réaction est la suivante :

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CAzH + 2C^6H^{12}O^6$$

Modes de formation des aldéhydes grasses. — 1° Action du chlore sur les alcools. — Le chlore agit dans ce cas comme oxydant; il s'empare de l'hydrogène de l'eau et l'oxygène mis en liberté oxyde l'alcool. Mais on doit employer les alcools hydratés; les alcools absolus donnent d'abord l'aldéhyde, puis des dérivés chlorés.

2° L'oxydation de composés très-complexes peut donner des aldéhydes, ainsi l'oxydation des matières albuminoïdes, de la gélatine, par le

bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, donne les aldéhydes acétique, propionique, butyrique, benzoïque (Guckelberger.) L'oxydation du gluten par le même procédé a fourni l'aldéhyde isovalérique (Keller).

L'huile de ricin par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique donne l'aldéhyde isovalérique (Arzbacher).

3° La distillation sèche d'un grand nombre de composés organiques fournit, entre autres produits, des aldéhydes.

Woelckel a trouvé l'aldéhyde ordinaire dans les produits de la distillation sèche du sucre de canne, Engelhardt l'a signalée dans la distillation de l'acide lactique et du lactate de cuivre.

La sébate de calcium donne les aldéhydes propylique et œnanthylique.

La lupuline distillée avec de la chaux a fourni l'aldéhyde isovalérique. —L'huile de ricin donne l'aldéhyde œnanthylique (Bussy, Willamson) ; le savon de ricin : l'aldéhyde caprylique (Limpricht) ; le ricinoléate de potassium, sans excès d'alcali, donne la même aldéhyde (Bouis); enfin, dans la distillation sèche des sels de calcium, il se forme, outre l'acétone, une petite quantité d'aldéhyde (Chancel).

M. Wurtz explique de la manière suivante la formation des aldéhydes dans la distillation sèche : « Il résulte d'un grand nombre de faits que la distillation sèche n'est qu'un procédé de réduction ; c'est un véritable acte de combustion qui se fait aux dépens de la matière organique. — Or, si à un acide monobasique on pouvait enlever deux équivalents d'oxygène (1 atome) , sans toucher au carbone et à l'hydrogène, il est évident que l'on formerait l'aldéhyde de cet acide. Ces aldéhydes, que l'on n'a cru pouvoir obtenir que d'une manière indirecte, peuvent être engendrées par la réduction de l'acide même, et cela dans une distillation sèche. »

4° Deshydratation des alcools polyatomiques. — On emploie comme agents de deshydratation : le chlorade zinc, l'anhydride phosphorique ou le bisulfate de potassium.

Le plus usité est le chlorure de zinc récemment fondu et pulvérisé. On introduit dans un ballon 3 p. du sel pour 1 p. du poly-alcool. Le

mélange s'échauffe, et on favorise la réaction en chauffant au bain d'huile; l'aldéhyde distille, on la sépare des produits de décomposition qui l'accompagnent et notamment des hydrocarbures.

Ce procédé a réussi avec le glycol éthylénique et le glycol propylénique (Wurtz). De même la glycérine ordinaire a donné l'acroléine (Brandes et Redtembacher). — Chauffé seul en tubes scellés à 200-210°, le glycol a donné l'aldéhyde acétique, et le glycol isobutylique tertiaire primaire, l'aldéhyde isobutyrique (Nevolé). Le propylglycol n'est décomposé à 215° qu'après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il donne alors l'aldéhyde propionique (Linnemann).

L'acide sulfurique concentré agissant sur l'acide lactique donne l'aldéhyde ordinaire (Erlenmeyer). — La lencine donne l'aldéhyde isovalérique (Schwanert).

Modes de formation particuliers aux aldéhydes aromatiques. — 1° M. Lippmann a préparé l'aldéhyde benzoïque par l'action de l'hydrogène naissant sur le chlorure de benzoïle.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^6H^5.CO.Cl} + H^2 = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5.CO.H} + HCl.$$

2° M. Kolbe a obtenu de même l'aldéhyde benzoïque en chauffant le cyanure de benzoïle pur avec du zinc et de l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde benzoïque, en même temps qu'un peu de benzoïne prend naissance.

$$C^7H^5O.CAz + H^2 = C^7H^5O.H + CAzH.$$

3° Les éthers nitriques aromatiques bouillis avec de l'eau sont saponifiés et l'acide nitrique, agissant sur l'alcool, l'oxyde et le transforme en aldéhyde. MM. Lauth et Grimaux, qui ont indiqué ce mode de formation, ont vu qu'il n'est pas nécessaire de préparer l'éther nitrique, il suffit de faire bouillir le chlorure de l'alcool avec du nitrate de plomb. La réaction se passe alors en trois phases :

$$2[C^6H^5.CH^2.Cl] + (AzO^3)^2Pb = 2[C^6H^5.CH^2.AzO^3] + PbCl^2.$$

Chlorure de benzyle. Azotate de benzyle.

$$C^6H^5.CH^2.AzO^3 + HOH = C^6H^5.CH^2.OH + AzO^3H.$$

Alcool benzylique.

$$C^6H^5.CH^2.OH + AzO^3H = AzO^2H + H^2O + C^6H^5.CO.H.$$

Aldéhyde benzoïque.

4° M. Etard obtient les aldéhydes aromatiques en oxydant les hydrocarbures par le chlorure de chromyle en solution dans le sulfure de carbone. Il se forme d'abord un composé organo-chromique, provenant de la combinaison directe de l'hydrocarbure avec CrO^2Cl^2, que l'on isole. On le décompose ensuite par l'eau, qui met en liberté de l'acide chromique, des sels de sesquioxyde de chrôme et l'aldéhyde. Il faut se hâter de séparer le produit formé, car, en présence de ce milieu oxydant, l'aldéhyde se transforme en acide correspondant, en même temps que l'acide chromique passe à l'état de sesquioxyde. « Le chlorure de chromyle attaque le groupe CH^3 en rapport avec le radical phényle, et par l'action ultérieure de l'eau le transforme en groupe COH, caractéristique des aldéhydes. »

Le cymène dérivé de l'essence de térébenthine a donné une aldéhyde cuminique identique avec celle extraite de l'essence de cumin. M. Etard a préparé de même les aldéhydes benzoïque, isocuminique et anisique.

Un mélange de diméthylbenzine (ortho et méta) extrait du xylène, et soigneusement débarrassé de l'isomère para, est vivement attaqué par le chlorure de chromyle, jusqu'au moment où tout le dérivé méta a disparu. On isole le composé organo-chromique, on décompose par l'eau, on enlève l'aldéhyde par l'éther, et on purifie en combinant au bisulfite de soude. L'aldéhyde méta-diméthylbenzoïque ainsi préparée, bout à 200°.

Purification du produit obtenu. — Quel que soit le procédé employé, l'aldéhyde obtenue est accompagnée de produits étrangers qui ont passé à la distillation. Pour la purifier, on rectifie à plusieurs reprises, puis on traite le produit encore impur par le bisulfite de sodium.

Toutes les aldéhydes donnent des produits cristallisés faciles à séparer. On exprime les cristaux, on les lave à l'alcool, on les fait recristalliser dans l'eau, et enfin on les distille avec un excès d'une solution de carbonate de sodium.

Aldéhydes
dérivées des alcools monoatomiques.

Série grasse.

			Points d'ébullition.	
Aldéhyde	formique	CH^2O	»	
—	acétique	C^2H^4O	20° 8	Knopp.
—	propionique normale.	C^3H^6O	46°	Is. Pierre.
—	butyrique	C^4H^8O	75°	»
—	isobutyrique	*id.*	62°	Is. Pierre.
—	valérique normale	$C^5H^{10}O$	102°	Lieben et Rossi.
—	isovalérique	*id.*	96-97°	»
—	caproïque	$C^6H^{12}O$	121°	Rossi.
—	œnanthylique	$C^7H^{14}O$	155°	Williamson.
—	octylique	$C^8H^{16}O$	»	»
—	caprylique	*id.*	171°	Bouis.
—	isocaprique	$C^{10}H^{20}O$	169°	Borodine.
—	laurique	$C^{12}H^{24}O$	232°	Gr. Williams.
—	palmitique	$C^{16}H^{32}O$	solide fusible à 46-47.	

Série de l'acide acrylique.

			Points d'ébullition.	
Aldéhyde	acrylique	C^3H^4O	52° 4	Geuther.
—	crotonique	C^4H^6O	104-105°	»

Série de l'acide benzoïque.

			Points d'ébullition.	
Aldéhyde	benzoïque	$C^6H^5 . COH$	179° 4	
—	orthotoluique	$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ COH \end{array} \right.$	204°	Cannizarro.
—	métatoluique.		199°	Gundelach.
—	paratoluique.		206-207°	»

Aldéhyde cuminique...	$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} C^3H^7 \\ COH \end{matrix} \right.$	236°6	Kopp.
— isocuminique.	....	220°	Etard.
— sycocérylique.	$C^{18}H^{28}O$	»	

Série de l'acide cinnamique.

Aldéhyde cinnamique........... $C^6H^5 - CH = CH - COH$.

Série de l'acide isonaphtoïque.

Aldéhyde isonaphtoïque....... $C^{10}H^7 - COH$ fusible à 59°.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES PROPREMENT DITES

Les produits dérivés des aldéhydes sont très-nombreux, on peut les diviser en deux groupes : les produits de substitution et les produits d'addition. Au premier groupe appartiennent les dérivés chlorés, bromés, iodés ; au second, les dérivés bien plus nombreux qui se forment lorsque le réactif agit sur l'oxygène caractéristique, et qui correspondent aux glycols renfermant deux oxhydryles dans le même carbone.

On connaît, en outre, des produits qui sont à la fois d'addition et de substitution.

Afin d'éviter l'aridité qu'entraînerait l'étude particulière des nombreux dérivés connus, nous examinerons l'action des réactifs sur les aldéhydes. Nous grouperons ainsi les composés qui prennent naissance dans des conditions analogues, et nous ne décrirons dans chaque groupe que les mieux connus, qui serviront de type.

Nous étudierons successivement :

1° L'action de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes (alcools et hydrobenzoïne) ;

2° Les produits d'oxydation : acides ;

3° Les produits d'hydratation ;

4° Les dérivés chlorés provenant de l'action du chlore, perchlorure de phosphore, chlorure d'acétyle, acide chlorhydrique..... etc. ;

5° Les dérivés bromés et iodés des aldéhydes ;

6° Les dérivés éthérés des aldéhydes ; — Acétals ; — Glycérals ;

7° L'action des acides organiques sur les aldéhydes ;

8° L'action des bisulfites alcalins sur les aldéhydes ;

9° L'action des métaux alcalins sur les aldéhydes ;
10° L'action de l'ammoniaque et des ammoniaques composées ;
11° L'action des amides sur les aldéhydes ;
12° L'action de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes ;
13° Les combinaisons des aldéhydes avec les composés cyanogénés ;
14° L'action des aldéhydes sur les phénols ;
15° Les modifications polymériques des aldéhydes avec ou sans élimination d'eau.

1° Action de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes.

La plupart des alcools connus ont permis de préparer les aldéhydes correspondantes par oxydation ; inversement les aldéhydes obtenues par la distillation sèche des sels neutres des acides correspondants ont permis de passer à l'alcool par simple hydrogénation.

L'hydrogène dégagé par le zinc et l'acide sulfurique n'agit pas sur les aldéhydes ; il en est de même si l'on remplace le zinc par le fer, et l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique (Wurtz). — L'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium transforme, au contraire, très-facilement l'aldéhyde en alcool. L'opération est des plus simples, il suffit de mettre en contact l'amalgame avec une solution aqueuse d'aldéhyde. Toutefois, dans ces conditions, la soude caustisque qui prend naissance résinifie une partie de l'aldéhyde, et diminue par conséquent la proportion d'alcool formée. La transformation est très-régulière et à peu près complète, si l'on a soin de neutraliser, de temps en temps, la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, et de refroidir le mélange.

M. Wurtz a ainsi transformé l'aldéhyde éthylique en alcool. D'après M. Kékulé, il se forme en outre un butylglycol $CH^3 — CH (OH) — CH^2 — CH^2 OH$. Il est probable que, sous l'influence de l'acide, il se forme un peu d'aldol qui par hydrogénation se transforme en butylglycol correspondant.

M. Friedel a étendu ce procédé aux aldéhydes aromatiques ; ainsi l'aldéhyde benzoïque lui a donné l'alcool benzylique.

Cependant dans certaines conditions, M. Zinin a fixé deux atomes d'hydrogène sur deux molécules d'aldéhyde benzoïque, et a obtenu l'hydrobenzoïne $C^{18}H^{14}O^2$, composé cristallisé auquel M. Grimaux attribue la formule de constitution : $\begin{matrix} CH.(C^6H^5)OH \\ | \\ CH.(C^6H^5)OH \end{matrix}$, qui en fait un glycol diphényl-éthylénique ou glycol stylbénique.

Cette formule rend compte des composés qui ont été ultérieurement isolés par MM. Limpricht et Schwanert.

Church a décrit un autre composé, le dicrésol : $C^{14}H^{16}O^2$, qui serait l'isohydrobenzoïne $C^{14}H^{14}O^2$ (Ammann) et qui prend naissance lorsque la température s'élève notablement pendant la réaction.

M. Lorin a fait agir l'hydrogène provenant de l'action du zinc sur l'ammoniaque. Il emploie l'aldéhyde-ammoniaque qu'il met en contact avec une solution aqueuse d'ammoniaque et de zinc. Il chauffe à 30°-40° sous une légère pression, filtre le produit obtenu, sature par l'acide sulfurique, et sépare l'alcool par distillation fractionnée ; le rendement est très-faible, il se forme un grand nombre de produits accessoires, entre autres des ammoniaques composées.

L'hydrogène naissant donne l'alcool correspondant; cependant avec les aldéhydes non saturées, il y a en outre fixation de deux atomes d'hydrogène, et l'on obtient toujours l'alcool saturé. C'est ainsi que l'acroleïne se transforme d'abord en alcool allylique et ce dernier en alcool propylique (Linnemann). — Des expériences plus récentes de Claüs sembleraient démontrer que l'hydrogénation se borne à la formation d'alcool allylique.

La réaction de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes peut être considérée comme générale pour les séries $C^nH^{2n}O$ et $C^nH^{2n-8}O$.

2° Oxydation des aldéhydes.

Les aldéhydes ont une grande tendance à absorber de l'hydrogène et à se transformer en acides monobasiques correspondants, cette réaction est absolument générale.

Un grand nombre d'aldéhydes s'oxydent par leur simple exposition à l'air.

$$CH^3 - CH^2 - COH + O = CH^3 - CH^2 - CO.OH$$

Aldéhyde propionique. Acide propionique.

L'acide nitrique oxyde les aldéhydes de la série grasse et leur cède un atome d'oxygène. Les aldéhydes aromatiques résistent à cette oxydation, mais donnent facilement un dérivé nitré (produit de substitution). C'est ainsi que l'hydrure de benzoïle C^6H^5COH se transforme en dérivé nitré $C^6H^4(AzO^2)COH$.

Les *alcalis* à haute température agissent comme oxydants : la potasse en fusion donne l'acide correspondant avec dégagement d'hydrogène.

$$C^7H^6O^2 + KOH = C^7H^5O^3K + H^2$$

Aldéhyde salicylique. Salicylate de potassium.

La *potasse alcoolique* résinifie la plupart des aldéhydes grasses, en même temps qu'il se forme le sel de potassium de l'acide correspondant.

Les aldéhydes aromatiques se comportent différemment ; elles donnent l'acide et l'alcool correspondant (Cannizarro).

$$2C^6H^5.CO.H + KOH = C^6H^5.CO.OK + C^6H^5.CH^2.OH$$

Aldéhyde benzoïque. Benzoate de potassium. Alcool benzylique.

La *chaux* donne une réaction analogue avec les aldéhydes grasses.

M. Fittig, en chauffant l'aldéhyde valérique avec de la chaux vive, a obtenu de l'alcool amylique et du valérate de calcium.

$$C^5H^{10}O + CaO^2H^2 = (C^5H^9O^2)^2Ca + 2C^5H^{12}O^2$$

Il s'est formé en outre deux autres composés $C^7H^{14}O$ et $C^6H^{12}O$, qui ne sont pas des aldéhydes, mais paraissent appartenir à la série des éthers glycoliques de M. Wurtz.

3° Produits d'hydratation des aldéhydes.

Lorsqu'on mélange l'aldéhyde avec de l'eau en proportion convenable, on observe un dégagement de chaleur, il y a contraction et le mélange a

perdu un peu de la fluidité des composés primitifs. On n'a pu isoler le produit ainsi formé, mais tout porte à penser que la fixation d'une molécule d'eau sur une molécule d'aldéhyde a donné naissance à un glycol renfermant ses deux oxhydryles dans le même atome de carbone.

Ce qui rend probable cette constitution, c'est la connaissance de dérivés de ce glycol, (éthylidénique dans le cas de l'aldéhyde ordinaire).

D'une manière générale, toutes les fois que deux oxhydryles se trouvent unis au même atome de carbone, il y a perte d'eau sous les plus légères influences ; le cas actuel en est un exemple, la combinaison aqueuse distillée régénère l'aldéhyde.

M. Berthelot a étudié ce phénomène par la méthode calorimétrique bien connue ; il a montré que l'aldéhyde, en se dissolvant dans l'eau, dégage une grande quantité de chaleur, supérieure à celle qui répond au simple mélange de deux liquides sans action chimique notable l'un sur l'autre, tels que l'eau et l'alcool ou l'acide acétique. — « Il est évident, dit M. Berthelot, qu'il y a là formation d'un composé particulier, sans doute d'un hydrate d'aldéhyde $C^2H^4O+H^2O$ comparable à l'hydrate de chloral $C^2HCl^3O + H^2O$. »

Le dégagement de chaleur a lieu en deux temps : une première réaction instantanée dégage les trois quarts de la chaleur ; la dernière portion continue à se dégager pendant quelques minutes. La cause de cette particularité n'est pas connue.

4° Dérivés chlorés des aldéhydes.

a. Action du chlore sur les aldéhydes. — Le chlore donne naissance à des produits de substitution. Les produits monochlorés sont identiques avec les chlorures des radicaux acides correspondants. Les produits de substitution plus chlorés ne sont autre chose que les dérivés chlorés de ces mêmes chlorures d'acide ; cependant le composé trisubstitué n'est qu'isomère avec le chlorure d'acide dichloré.

Ainsi pour l'aldéhyde acétique on a les deux isomères :

$CCl^3 . CO . H$	$CHCl^2 — CO . Cl$
Chloral éthylique.	Chlorure de dichloracétyle.

Ces dérivés trichlorés jouissent des propriétés des aldéhydes ; ils donnent naissance à un grand nombre de produits d'addition. — On leur donne le nom générique de *chlorals*.

Liebig indiqua, le premier, l'absorption notable avec dégagement de chaleur du chlore gazeux par l'aldéhyde acétique. Il constata un dégagement considérable d'acide chlorhydrique et supposa qu'il se formait du chloral.

M. Wurtz a montré que l'action du chlore sec sur l'aldéhyde donne d'abord naissance au chlorure d'acétyle, par la substitution d'un atome de chlore à l'atome d'hydrogène renfermé dans le groupement $— C \genfrac{}{}{0pt}{}{= O}{— H}$, qu'une partie se polymérise, et enfin qu'il se forme un composé de la formule $C^4H^7ClO^2$. M. Simpson a obtenu synthétiquement ce dernier composé par la combinaison d'une molécule d'aldéhyde avec une molécule de chlorure d'acétyle. C'est l'acéto-chlorhydrine d'éthylidène

$$CH^3 — CH < \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{O . C^2H^3O.}$$

ou éther chloro-acétique de glycol éthylidénique dont nous avons déjà parlé.

Ces éthers se forment par la combinaison directe des aldéhydes avec les chlorures d'acide, réaction qui est à peu près générale.

L'aldéhyde benzoïque traitée par le chlore donne identiquement le chlorure de benzoyle ; mais l'aldéhyde butyrique donne un isomère du chlorure de butyryle, l'hydrure de chloro-butyryle.

Les aldéhydes non saturées fixent Cl^2 et donnent l'aldéhyde bichlorée correspondante de la série saturée.

On a pu aussi remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans la partie hydrocarbure, ces produits portent le nom d'aldéhydes chlorées. Le plus souvent on les prépare indirectement.

Aldéhydes monochlorées. — Elles sont isomères avec les chlorures d'acides correspondants, mais s'en distinguent facilement par leurs propriétés.

L'aldéhyde monochlorée a été trouvée parmi les produits de l'action de l'éthylène chloré sur l'acide hypochloreux contenant un excès d'oxyde de mercure (Saytzeff et Glinsky). L'hydrogène naissant la convertit en aldéhyde ; les oxydants la transforment en acide monochloracétique.

L'aldéhyde butyrique monochlorée prend naissance par fixation directe d'acide chlorhydrique sur la crotonaldéhyde. Elle cristallise en aiguilles incolores fusibles à 96°.

Le monochloro-valéral a été obtenu directement par l'action du chlore sur le valéral (Schröder) ; par oxydation il donne l'acide valérolactique (Popow et Parleski) : il a donc pour formule de constitution $(CH^3)^2 - CH - CHCl - COH$.

On connaît aussi les dérivés monochlorés des aldéhydes aromatiques ; l'aldéhyde benzoïque a fourni les dérivés ortho et para.

Aldéhydes dichlorées. — On en connaît quelques-unes. — L'aldéhyde dichlorée, isomère du chlorure de chloracétyle $CH^2Cl - COCl$ obtenu par M. Wurtz, a été préparée par la distillation de l'acétal bichloré avec 4 à 6 fois son volume d'acide chlorhydrique.

C'est un liquide très-mobile qui se polymérise et donne un produit blanc solide, qui régénère l'aldéhyde bichlorée par distillation.

Kündig a isolé le dichloro-valéral $C^5H^8Cl^2O$; l'action de l'eau à 200° sur le chlorure de dichlorobenzylène $C^6H^3Cl^2 - CHCl^2$ donne naissance à l'aldéhyde benzoïque dichlorée $C^6H^3Cl^2 . COH$.

Aldéhydes trichlorées. — Le remplacement de 3 atomes d'hydrogène dans le groupement CH^3 d'une aldéhyde fournit des composés auxquels on a donné le nom particulier de *Chlorals.* On connaît plusieurs chlorals appartenant aux aldéhydes de la série grasse : le chloral éthylique,

butylique, hexylique, le chloral crotonique (de la série $C^nH^{2n-2}O$), etc.

Pendant longtemps on n'a pu les préparer directement par l'action du chlore sur les aldéhydes. Pinner émit l'opinion qu'il était nécessaire de neutraliser l'acide chlorhydrique qui prend naissance. MM Wurtz et Vogt ont, en effet, obtenu le chloral éthylique en mettant dans la liqueur des fragments de marbre. Le chloral éthylique est le mieux connu. Il se transforme en acide trichloracétique par oxydation, ce qui permet d'établir sa formule de constitution.

Le chloral éthylique est un liquide, bouillant à 94°4. Il est doué d'une odeur pénétrante assez caractéristique. — Abandonné à lui-même, il se polymérise et donne un produit solide qui régénère le chloral par distillation.

Il se combine avec l'eau et forme un hydrate cristallisé, fusible à 57°, volatil à la température ordinaire. Distillé, il régénère le chloral anhydre et l'eau se sépare. Cet hydrate est un des rares exemples de corps isolables renfermant deux oxhydryles unis au même atome de carbone. Il est très-instable et se dissocie facilement sous l'influence de la chaleur. Le chloral absorbe l'hydrogène sulfuré et donne un composé analogue à l'hydrate de chloral : $C^2Cl^3OH. H^2S$.

Le chloral jouit de toutes les propriétés des aldéhydes ; il se combine à l'alcool, au chlorure d'acétyle, à l'anhydride acétique, l'ammoniaque, les ammoniaques composés, l'acide cyanhydrique, etc. ; ces combinaisons sont identiques à celles que donnent les aldéhydes et que nous décrirons ultérieurement.

Avec l'acide sulfurique concentrée il se transforme d'abord en chloral insoluble ; puis, par un contact prolongé, il y a combinaison, et il se forme des cristaux volumineux, décomposables par l'eau, solubles dans l'éther, qui renferment $C^{10}H^9Cl^{15}S^3O^{16}$, combinaison de 5 molécules de chloral avec 3 molécules d'acide sulfurique et perte d'une molécule d'eau. Chauffés, ils se décomposent à 100° ; il distille du chloral et il reste de la chloralide $C^5H^2Cl^6O^3$ que Vallach considère comme une combinaison de chloral et de trichlorolactide $CCl^3 - CH < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.O}{O} > CH. CCl^3$. Il l'a obtenue synthétiquement par la combinaison directe de ces deux corps.

La chloralide est devenue le type d'une série de corps représentés par la formule générale $R - CH < {}^{CO.O}_{O} > CH - CCl^3$ que Wallach a nommés chloralides. On les prépare synthétiquement par la combinaison directe du chloral avec les acides-alcools. On connaît les chloralides lactique, malique, tartrique, glycolique, salicylique, etc.

Hunaeus a obtenu les homologues supérieurs des chloralides en partant du chloral butylique.

b. Action du perchlorure de phosphore sur les aldéhydes. — Le perchlorure de phosphore agit vivement sur les aldéhydes en remplaçant l'atome d'oxygène par deux atomes de chlore : il se forme en même temps de l'oxychlorure de phosphore.

$$CH^3.COH + PCl^5 = CH^3.CCl^2H + POCl^3.$$

Dans la série éthylique le dérivé ainsi obtenu est identique avec le chlorure d'éthyle chloré, mais dans les séries supérieures on obtient plusieurs isomères.

MM. Wurtz et Frapolli préparent le chlorure d'éthylidène en faisant arriver des vapeurs d'aldéhyde sur du perchlorure de phosphore placé dans un ballon fortement refroidi.

Après quelques heures on distille, en recueillant ce qui passe avant 100°, on agite avec la potasse pour enlever l'oxychlorure de phosphore et on rectifie en isolant ce qui passe à 58°.

Ce composé réagit par double décomposition sur les sels d'argent et permet de préparer les diéthers du glycol éthylidénique.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde propylique donne le chlorure de propylidène $C^3H^6Cl^2$; le valéral, le chlorure d'amylidène $C^5H^{10}Cl^2$ (Friedel) ; l'aldéhyde caprylique, le chlorure d'octylidène $C^8H^{16}Cl^2$; l'acroleïne, le chlorure d'allylidène $CH^2 = CH - CHCl^2$.

L'hydrure de benzoïle donne le chlorure de benzylène ou chlorobenzol $C^7H^6Cl^2$ (Cahours).

Limpricht (1858) dit que ce composé n'est pas un produit de substitution de l'aldéhyde, mais bien le chlorure d'un alcool diatomique,

car, mis en contact avec les sels d'argent, il donne des éthers renfermant deux radicaux acides.

c. Action de l'acide chlorhydrique. — Elle n'a été nettement étudiée que pour l'aldéhyde acétique. L'aldéhyde refroidie absorbe une grande quantité de gaz chlorhydrique et augmente de volume. Il se forme deux couches : l'inférieure est de l'eau saturée de gaz chlorhydrique, la couche supérieure renferme un composé auquel Lieben a donné la formule $C^4H^8OCl^2$, et qu'il nomme oxychlorure d'éthylidène.

$$2C^2H^4O + 2HCl = \begin{matrix} C^2H^4 - Cl \\ \searrow O \\ C^2H^4 \swarrow Cl \end{matrix} + 2H^2O$$

Il se dédouble par la chaleur en acide chlorhydrique et aldéhyde.

Genther et Cartmell ont isolé, dans les mêmes conditions, un liquide de la formule $C^6H^{12}Cl^2O^2$ formé par 3 molécules d'aldéhyde, dans lesquelles 1 atome d'oxygène serait remplacé par 2 atomes de chlore.

M. Hanriot (1) a étudié cette réaction. Il fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans l'aldéhyde refroidi à zéro, la couche supérieure distillée dans le vide donne d'abord le composé/ $C^4H^8OCl^2$ isolé par Lieben. A une température plus élevée, il passe un autre corps répondant à la formule $C^8H^{12}Cl^2O$, et qui est très-altérable.

/ C^2H^5OCl, qui abandonné à lui-même perd H^2O en doublant la molécule et donne l'oxychlorure

Ces deux composés représentent : la monochlorhydrine éthylidénique $CH^3 . CH < {OH \atop Cl}$ et l'éther bichloré symétrique $\begin{matrix} CH^3 - CH.Cl \\ > O \\ CH^3 - CH.Cl \end{matrix}$, ce dernier provenant de la condensation de deux molécules du premier avec perte d'une molécule d'eau. Traité par les réactifs, ce composé a fourni un certain nombre de dérivés :

1° L'éthylate de sodium a donné les deux composés :

$$\begin{matrix} CH^3 - CH.Cl \\ > O \\ CH^3 - CH.O.C^2H^5 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3 - CH.O.C^2H^5 \\ > O \\ CH^3 - CH.O.C^2H^5 \end{matrix}$$

(1) Hanriot. *Ann. de Chim. et de Phys.* 1882.

2° L'ammoniaque donne un composé cristallisé dans lequel les atomes de chlore sont remplacés chacun par $(AzH^2)'$ et le composé aminé ainsi formé se combine à 2 mol. de HCl pour former un chlorhydrate peu stable.

d. Action de l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool. — La présence de l'alcool modifie la réaction précédente, il se forme une chloroéthyline. L'oxygène aldéhydique s'unit à l'éthyle, radical monoatomique, et l'atomicité du carbone devenue libre fixe un atome de chlore.

La chloroéthyline éthylidénique a été obtenue par MM. Wurtz et Frapolli, en faisant passer à refus un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange de 2 vol. d'alcool absolu et 1 vol. d'aldéhyde. Il se forme deux couches, la supérieure rectifiée donne un liquide éthéré, bouillant entre 95° et 100° ; le composé prend naissance d'après l'équation : $C^2H^4O + C^2H^6O + HCl = CH^3 - CH < {}^{O.\,C^2H^5}_{Cl} + H^2O$

Ce produit chauffé en tube scellé avec l'éthylate de sodium donne l'acétal; c'est ainsi que ce dernier corps a pu être préparé synthétiquement. Traité par l'eau, le chlore est remplacé par un oxhydryle et on obtient le composé $CH^3 - CH(OH)OC^2H^5$, l'alcoolate d'aldéhyde qui bout au dessous de 50° et qui est l'éther monoéthylique du glycol éthylidénique.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde isobutylique se transforme en chloroéthyline $(CH^3)^2 = CH - CH < {}^{Cl}_{OC^2H^5}$ qui a permis de préparer l'acétal isobutylique (Œconomidès).

5° Dérivés bromés et iodés des aldéhydes.

Le brome et l'iode agissant sur les aldéhydes donnent les bromures et iodures des radicaux acides correspondants. Cette réaction est à peu près générale.

Les produits de substitution bromés et iodés ont été peu étudiés.

L'aldéhyde dibromée se forme par l'action du brome sur une solution refroidie d'aldéhyde dans l'éther acétique. Elle donne avec l'eau un hydrate cristallisé $C^2H^2Br^2O + H^2O$.

Les aldéhydes non saturées fixent Br^2 et donnent les dérivés bibromés des aldéhydes saturées correspondantes. Ainsi l'acroleïne donne l'aldéhyde dibromopropionique ; l'aldéhyde crotonique donne l'aldéhyde dibromobutyrique.

L'aldéhyde tribromée ou bromal, $CBr^3 — COH$, a été rencontrée parmi les produits de l'action du brome sur l'aldéhyde ; elle se forme surtout lorsqu'on dirige des vapeurs de brome sur l'alcool. C'est un liquide incolore, bouillant à 172°, qui donne avec l'eau un hydrate cristallisé, fusible à 53°. Il se combine aux bisulfites alcalins, et donne avec l'alcool un alcoolate de bromal, analogue à l'alcoolate de chloral.

Le *perbromure de phosphore* agit comme le perchlorure et donne un dérivé bibromé en remplaçant l'oxygène aldéhydique par Br^2.

L'aldéhyde fournit le bromure d'éthylidène CH^3CHBr^2 ; le valéral, le bromure d'amylidène $C^5H^{10}Br^2$; l'aldéhyde benzoïque, le bromure de benzylène $C^6H^5.CHBr^2$, etc.

L'aldéhyde iodée a été obtenue par double décomposition entre la chloraldéhyde et l'iodure de potassium (Glinsky).

L'iodure d'éthyle ne donne pas de dérivés ; l'aldéhyde ordinaire, chauffée à 100° en tubes scellés, se polymérise et fournit la paraldéhyde.

L'acide iodhydrique transforme les aldéhydes en hydrocarbures (Berthelot).

L'aldéhyde ordinaire chauffée en tubes scellés avec HI à 175° donne l'hydrure d'éthyle, du gaz des marais et de l'hydrogène.

L'aldéhyde benzoïque donne le toluène par hydrogénation directe.

$$C^6H^5.COH + 4H = C^6H^5.CH^3 + OH^2$$

Il se forme, en outre, une petite quantité de benzine et d'hydrocarbures plus élevés analogues ou identiques au xylène C^8H^{10}.

6° Dérivés éthérés des aldéhydes.

a. Combinaisons des aldéhydes avec les alcools monatomiques. — Acétals. — On a donné le nom d'acétal à un produit d'oxydation de l'alcool répondant à la formule $CH^3 — CH (OC^2H^5)^2$. Ce composé peut être regardé comme provenant du remplacement des hydrogènes oxhydryliques du glycol éthylidénique par 2 radicaux alcooliques.

Plus tard on a étendu le nom d'acétal aux composés analogues, dans lesquels l'éthyle était remplacé en totalité ou en partie par d'autres radicaux alcooliques.

Ces composés se forment par la combinaison directe de l'aldéhyde avec l'alcool lorsqu'on les chauffe en tubes scellés (Geuther).

Le plus connu est l'*acétal éthylique* que l'on a préparé de plusieurs manières, nous n'en citerons que trois qui sont les plus récentes.

1° Lorsqu'on ajoute du bromure d'éthylidène $C^2H^4Br^2$ à de l'éthylate de sodium refroidi, il se manifeste une vive réaction, et parmi les produits qui ont pris naissance se trouve l'acétal (Wurtz et Frapolli)

$$C^2H^4Br^2 + 2\ C^2H^5O.Na = C^2H^4(OC^2H^5)^2 + 2\ NaBr.$$

2° Le zinc-éthyle chauffé pendant plusieurs heures avec l'aldéhyde se combine sans dégagement gazeux; il se forme un composé organo-métallique, que l'eau décompose en hydrogène carboné, acétal et oxyde de zinc.

Cette réaction n'est pas générale; les aldéhydes valérique, œnanthique et benzoïque donnent des composés nouveaux dont la constitution n'est pas connue (Beilstein et Rieth), et qui paraissent identiques avec les produits que M. Fittig a obtenus, en distillant ces mêmes aldéhydes avec de la chaux vive.

3° MM. Engel et de Girard ont obtenu, entr'autres produits, de l'acétal, en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré, non spontanément inflammable, dans une solution alcoolique d'aldéhyde refroidie à —20°. Ce procédé a permis à M. de Girard de préparer le propylacétal et l'isobutylacétal.

Propriétés. — L'acétal est un liquide incolore, d'une odeur agréable, qui bout à 104°. Il est isomère avec la diéthyline de glycol.

On a préparé le mono, di et trichloro-acétal par l'action du chlore sur l'alcool (Lieben). Bischoff a obtenu le monochloracétal par l'action directe du chlore sur l'acétal.

Le trichloro-acétal correspond au dérivé diéthylé du chloral.

$$CCl^3 . CH\,(OC^2H^5)^2$$

Le pentachloracétal $CCl^3 . CH\,(OC^2H^4Cl)^2$ existe en petite quantité dans les résidus de la préparation du chloral.

On connaît les acétals correspondant à quelques autres aldéhydes ; nous avons cité le propylacétal et l'isobutylacétal. On a aussi préparé le valéracétal ; l'acétal acrylique $CH^2 = CH - CH(OC^2H^5)^2$ par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'allylidène ; et l'acétal benzoïque en traitant le chlorobenzol par l'éthylate de sodium.

$$C^6H^5 . CHCl^2 + 2\,C^2H^5ONa = C^6H^5 . CH\,(OC^2H^5)^2 + 2\,NaCl.$$

Si l'on substitue au radical éthylique le radical méthylique $(CH^3O)'$, on aura le méthyl-acétal : $CH^3 . CH\,(OCH^3)^2$.

On l'a préparé par la distillation d'un mélange d'alcools méthylique et éthylique avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse. — Il se forme en même temps un composé intermédiaire, le méthyl-éthyl-acétal $CH^3 - CH < {OCH^3 \atop OC^2H^5}$

On a aussi préparé le diméthyl-valéral $C^5H^{10}\,(OCH^3)^2$ et le diméthylate de benzylène $C^6H^5 . CH\,(OCH^3)^2$.

Enfin, Alsberg a préparé l'acétal amylique $C^5H^{10}\,(C^5H^{11}O)^2$.

Nous renvoyons l'étude des acétals oxygénés à celle des aldéhydes-alcool.

b. Action du glycol sur l'aldéhyde. — L'aldéhyde ordinaire se combine avec le glycol, mais ne donne pas un composé analogue aux acétals.

M. Wurtz a observé que les deux corps étant chauffés en tubes

scellés, l'aldéhyde déshydrate le glycol et s'unit à l'oxyde d'éthylène ainsi produit.

Ce composé est liquide, bout à 82°5 et possède une odeur agréable et pénétrante. Sa composition répond à la formule $C^4H^8O^2$.

En raison de son mode de formation, on pourrait le considérer comme un oxyde d'éthylène et d'éthylidène.

Chauffé avec de l'acide acétique à 140°, il régénère le glycol diacétique. Il se forme, en outre, une petite quantité d'un liquide rappelant l'âcre-aldéhyde de M. Bauer, ou croton-aldéhyde.

c. Action de la glycérine sur les aldéhydes. — Glycérals. — De même que les alcools monoatomiques réagissant sur les aldéhydes donnent des acétals, de même la glycérine se combine aux aldéhydes et donne des composés analogues que Harnitz-Harnitzky nomme glycérals.

Ainsi l'aldéhyde acétique chauffée en tubes scellés avec la glycérine donne un composé répondant à la formule $C^5H^{10}O^3$, formé par l'union de 1 molécule d'aldéhyde et 1 molécule de glycérine avec élimination d'eau :

$$C^3H^5(OH)^3 + CH^3.COH = C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O \\ O \end{array} \right. \!\!\!\!\!> C^2H^4 + H^2O$$

L'acéto-glycéral est un liquide dense, qui bout entre 184-188°.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde valérique donne un composé $C^3H^5(OH)(O^2C^7H^6)$, le valéro-glycéral, doué d'un odeur faible et distillant entre 224-228°.

Les aldéhydes aromatiques se comportent de la même manière; l'essence d'amandes amères se combine en tubes scellés au-dessus de 100°. Il se forme un liquide très-épais, plus lourd que l'eau, le benzoglycéral. Ce composé est peu stable, il s'altère au contact de l'air et répand l'odeur de l'aldéhyde benzoïque.

7° Action des acides organiques sur les aldéhydes.

Les aldéhydes se combinent avec les acides organiques, soit directement, soit par double réaction, et donnent des diéthers analogues aux acétals, mais dans lesquels les deux radicaux d'alcool sont remplacés par deux radicaux d'acide.

Geuther, le premier, a décrit une combinaison d'aldéhyde et d'acide acétique. Lorsqu'on chauffe ces deux corps en tubes scellés à 180°, 2 molécules d'acide réagissent sur une molécule d'aldéhyde, et donnent le diacétate d'éthylidène, isomère avec le glycol diacétique de M. Wurtz.

$$C^2H^4O + 2\,C^2H^4O^2 = CH^3.\,CH\,(O.\,C^2H^3O)^2 + H^2O.$$

L'acroleïne se combine facilement avec l'anhydride acétique et donne un diacétate $(C^3H^4)''\,(O.\,C^2H^3O)^2$ identique avec celui que l'on obtient lorsqu'on traite le bichlorure d'allylène par l'acétate d'argent (Geuther et Hübner).

L'aldéhyde benzoïque donne en vase clos à la temp. de 230° le composé $C^6H^5.\,CH\,(OC^2H^3O)^2$ identique avec le composé qui se forme dans la réaction du chlorure de benzylène et l'acétate d'argent.

Le benzoate $C^6H^5.\,CH(OC^7H^5O)^2$ et le succinate de benzylène ont été obtenus par double réaction entre les sels d'argent de ces acides et le chlorobenzol.

Les anhydrides d'acides gras monobasiques mélangés avec les sels de sodium correspondant réagissent facilement sur les aldéhydes aromatiques à une température plus ou moins élevée ; il se forme des anhydrides mixtes renfermant un radical d'acide aromatique de la série acrylique (Perkin).

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CO.H \end{matrix}} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.\,O.\,C^2H^3O \end{matrix}} = \underset{\text{Anhydride acétyl-cinnamique.}}{\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH = CH - CO.\,OC^2H^3O \end{matrix}} + H^2O$$

Cet anhydride régénère par les alcalis les deux acides correspondants.

8° Action des bisulfites alcalins sur les aldéhydes.

Les aldéhydes se combinent avec les bisulfites alcalins et donnent des composés cristallisés, peu solubles dans les solutions concentrées des bisulfites, solubles dans l'eau, et facilement décomposables par les acides et les alcalis, qui remettent l'aldéhyde en liberté. — Cette propriété des aldéhydes est partagée par un grand nombre d'acétones. — On l'utilise à chaque instant pour leur purification. Elle est en outre, par suite de sa généralité, un des principaux caractères de la fonction aldéhyde. On la trouve même dans les dérivés chlorés, bromés et nitrés. La constitution de ces combinaisons n'a pas encore été bien déterminée ; on les considère cependant comme se rapportant au glycol éthylidénique.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \diagup H \\ C - OH \\ \;\diagdown OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OH \\ SO^3.\ H \end{array} \end{array}$$

Glycol éthylidénique. — Acide hydroxéthylidène sulfureux.

M. Erlenmeyer pense qu'ils constituent des sels sulfonés analogues aux lactates.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.\ OH \\ | \\ CO^2.\ Na \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.\ OH \\ | \\ SO^3.\ Na \end{array}$$

Lactate de sodium. — Aldéhyde sulfite de sodium.

On emploie le plus souvent le bisulfite de sodium, mais on a obtenu des combinaisons cristallisées et bien définies avec les bisulfites d'ammonium, de potassium, de baryum, etc. (Bunte).

Pour les préparer, on agite simplement l'aldéhyde impure avec une solution concentrée de bisulfite alcalin. Le liquide se prend rapidement en une masse de cristaux, que l'on purifie par expression et cristallisation dans l'eau.

L'aldéhyde acrylique paraît se comporter autrement que les aldéhydes

saturées ; d'après Max-Müller, il se formerait du sulfacroleïne-sulfite de sodium par l'union de 1 molécule d'acroléine et 2 moléc. de bisulfite de sodium. Les acides en dégagent de l'anhydride sulfureux, sans régénérer l'acroleïne, et il se forme l'acide acroleïne sulfureux. — Ces composés doivent être de nouveau étudiés.

9º Action des métaux alcalins sur les aldéhydes.

Les métaux alcalins se dissolvent dans les aldéhydes en dégageant une quantité équivalente d'hydrogène. On considère le produit formé comme une aldéhyde dans laquelle un atome d'hydrogène serait remplacé par un atome du métal.

Cette réaction n'est bien nette qu'avec l'aldéhyde acétique ; le potassium donne l'aldéhyde potassée ou acétylure de potassium :

$$CH^3COH + K = CH^3.COK + H$$

Pour les autres aldéhydes la réaction est fort complexe. L'aldéhyde valérique ne paraît pas donner avec le sodium de valérylure de sodium (Borodine).

L'aldéhyde benzoïque dissout vivement le sodium, il se forme des produits gélatineux que l'eau décompose en alcool benzylique, hydrure de benzoyle et hydrate de sodium (Church).

D'après M. Riban le sodium ou le zinc réagissant sur l'aldéhyde acétique donneraient de l'aldol et des produits de condensation de l'aldol.

Comme on le voit, l'action des métaux alcalins sur les aldéhydes est entièrement à reprendre.

10º Action de l'ammoniaque et des ammoniaques composées sur les aldéhydes.

Action de l'ammoniaque. — Les aldéhydes se combinent facilement avec l'ammoniaque et donnent des composés cristallisés, très-solubles

dans l'eau. Il suffit le plus souvent de diriger un courant de gaz ammoniac sec dans l'aldéhyde en solution éthérée.

La combinaison d'aldéhyde acétique avec l'ammoniaque était considérée comme de l'aldéhyde dans lequel l'hydrogène était remplacé par AzH^4, de là son nom : acétylure d'ammonium, analogue aux acétylures de K et de Na que nous venons d'étudier. — On rapporte aujourd'hui ce composé au glycol éthylidénique, et on lui donne la formule :

$$CH^3 . CH < {OH \atop AzH^2}$$

qui a été confirmée par les recherches de Robert Schiff sur la combinaison de chloral et d'ammoniaque, qui possède la formule :

$$CCl^3 - CH < {OH \atop AzH^2}$$

L'aldéhyde-ammoniaque est facilement décomposée par les acides, et l'aldéhyde se dégage sous l'influence d'une légère élévation de température.

La réaction avec l'ammoniaque est générale et appartient à toutes les aldéhydes.

Les combinaisons ainsi formées sont les monamines du glycol dont l'aldéhyde est l'anhydride. Ainsi la combinaison d'aldéhyde acétique et d'ammoniaque est l'hydroxéthylidène amine.

Le contact prolongé d'une solution alcoolique d'ammoniaque et d'aldéhyde anhydre a fourni à Schiff des composés qui diffèrent beaucoup de ceux que nous venons d'indiquer. Ainsi, après six mois de contact, il a obtenu un liquide brunâtre qui distillé a donné une base volatile, « d'une odeur de coniine décomposée » : la picoline $(C^6H^7)'''Az$. C'est une amine tertiaire qui se forme dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques.

Le résidu de la distillation est une masse résineuse qui, après purification, présente des propriétés basiques et répond à la formule $Az^2(C^2H^4)^3$, c'est l'hydracétamide. Cette base est très-instable. Son chlorhydrate se décompose au contact de l'eau d'après la formule :

$$C^6H^{12}Az^2, 2HCl + H^2O = AzH^4Cl + C^6H^{11}AzO . HCl$$

et donne naissance à une nouvelle base oxygénée (Schiff).

Oxaldines. — Cette amine nous amène à parler des bases oxygénées obtenues par Schiff, et auxquelles il a donné le nom d'oxaldines. Elles se forment par la combinaison, avec élimination d'eau, d'une molécule d'ammoniaque avec un nombre plus ou moins considérable de molécules d'aldéhyde.

L'aldéhyde ordinaire a fourni trois dérivés, qui se forment lorsqu'on la chauffe avec une solution alcoolique d'ammoniaque. A 50° on obtient l'oxytrialdine $C^6H^{11}AzO$, et à 120° un mélange d'oxytétraldine $C^8H^{13}AzO$ et d'oxypentaldine $C^{10}H^{15}AzO$. Ces trois bases forment des sels incristallisables.

En perdant une molécule d'eau, ces amines donnent naissance aux bases pyridiques, que l'on obtient par la distillation des aldéhydes-ammoniaques. Il en résulte que les oxaldines sont des produits intermédiaires, qui permettent de comprendre la formation des bases pyridiques.

Ainsi la picoline, dont nous avons parlé récemment, prend naissance dans la distillation sèche de l'acroleïne ammoniaque ; il se forme d'abord la base C^6H^9AzO, qui, perdant une molécule d'eau, se transforme en pyridine C^6H^7Az. De même l'aldéhydate d'ammoniaque donne la collidine $C^8H^{11}Az$, en formant d'abord l'oxytétraldine $C^8H^{13}AzO$. Des composés analogues ont été préparés avec d'autres aldéhydes, ainsi l'aldéhyde butyrique se transforme en dibutyraldine $C^8H^{17}AzO$, et par perte de H^2O, en paraconicine $C^8H^{15}Az$, isomère de la conicine (extraite de la ciguë) (Schiff).

Hydramides. — Les aldéhydes aromatiques ne donnent pas, avec l'ammoniaque, de combinaisons comparables aux aldéhydes ammoniaques de la série grasse.

La réaction se passe entre 3 molécules d'aldéhyde et 2 molécules d'ammoniaque, avec élimination de 3 molécules d'eau.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{3C^7H^6O} + 2AzH^3 = \underset{\text{Hydrobenzamide.}}{(C^7H^6)^3Az^2} + 3H^2O$$

Il se forme ainsi des diamines tertiaires analogues à l'hydracétamide

$Az^2(C^2H^4)^3$. Schiff, qui les a plus particulièrement étudiées, les désigne sous le nom générique d'hydramides.

On connaît l'hydrobenzamide et la cinnhydramide correspondant aux aldéhydes aromatiques proprement dites ; les aldéhydes à fonctions mixtes donnent des produits analogues ; ainsi, le furfurol (aldéhyde alcool) donne la furfuramide $Az^2 (C^5H^4)^3$, l'aldéhyde salicylique (aldéhyde phénol) donne l'hydrosalicylamide ; l'aldéhyde anisique (aldéhyde éther) donne l'anishydramide.

Ces hydramides jouent le rôle de bases plus ou moins énergiques ; ainsi, tandis que les unes se combinent avec les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, les autres sont à peu près indifférentes et donnent des sels facilement décomposables. Par une longue ébullition ils dégagent l'aldéhyde et forment un sel ammoniacal.

Une propriété très-caractéristique des hydramides est leur transformation, sous l'influence d'une température supérieure à leur point de fusion, ou par l'ébullition avec une solution alcaline faible, en véritables ammoniaques composées, par une simple transposition moléculaire. L'alcali isomère formé est désormais incapable de régénérer l'aldéhyde : le radical aldéhydique est devenu radical alcoolique ou phénolique.

C'est ainsi que l'hydrobenzamide se transforme en amarine (tritoluylène diamine) $(C^6H^3 . CH^3)^3 Az^2$, la furfuramide en furfurine, et l'anishydramide en anisine.

Action des ammoniaques composées. — Parmi les combinaisons des aldéhydes avec les ammoniaques composées, nous allons indiquer rapidement celles qui sont formées par l'amylamine, l'aniline et la rosaniline.

a. Amylamine. — Schiff a étudié les combinaisons de cette base avec l'œnanthol, le valéral et l'aldéhyde benzoïque. — Elles sont comparables aux diamines ; ainsi l'œnanthol donne de la diœnanthylidène-diamylamine $Az^2 (C^7H^{14})^2 (C^5H^{11})^2$. C'est un liquide huileux, très-dense, ne se combinant pas avec les acides. L'aldéhyde benzoïque donne la dibenzylidène-diamyldiamine $(C^7H^6)^2 Az^2 (C^5H^{11})^2$.

Le bisulfite d'amylamine se comporte comme le bisulfite de sodium. Schiff a obtenu des combinaisons bien définies avec le valéral, l'œnanthol et l'hydrure de benzoyle.

Mais les formules développées ne sont pas comparables à celles de l'aldéhyde sulfite d'ammonium. Ainsi le benzoyl-sulfite d'amylamine serait :

$$\begin{matrix} C^7H^6 . OH \\ | \\ SO^3 — AzH^3 (C^5H^{11}). \end{matrix}$$

b. Aniline. — La réaction de l'aniline est générale et Schiff la considère comme pouvant servir à caractériser la fonction aldéhyde. — Il y a élimination d'eau, et il se forme des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols. L'aldéhyde acétique donne les deux composés :

$$Az^2 \begin{cases} (C^2H^4)'' \\ H^2 \\ 2 (C^6H^5)' \end{cases} \qquad Az^2 \begin{cases} (C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ 2 (C^6H^5)' \end{cases}$$

Ethylidène diphénamine. Diéthylidène diphénamine.

Les autres aldéhydes (valérique, œnanthylique) ne donnent que le composé correspondant à la combinaison diéthylidénique.

Les aldéhydes benzoïque, cuminique et cinnamique se comportent comme l'aldéhyde acétique.

Le sulfite d'aniline se combine énergiquement avec l'aldéhyde et donne le composé $\begin{matrix} C^2H^4 . OH \\ | \\ SO^2 . AzH . C^6H^5 \end{matrix}$ qui chauffé perd de l'eau, de l'anhydre sulfureux et donne une diphénamine.

$$2 SO^2 \begin{cases} C^6H^5 . AzH \\ C^2H^4 . OH \end{cases} = Az^2 \begin{cases} 2 (C^2H^4)'' \\ 2 (C^6H^5)' \end{cases} + 2 H^2O + 2 SO^2.$$

Diéthylidène diphénamine.

L'aldéhyde valérique, l'œnanthol et l'essence d'amandes amères réagissent de même, mais donnent des composés dont la formule est un peu différente :

Ainsi, l'œnanthol donne un corps cristallisé en longues aiguilles de la formule $SO^2 . 2 C^6H^7Az . 2 C^7H^{14}O$; l'essence d'amandes amères des

aiguilles blanches : $SO^2 . 2 C^6H^7Az . 2 C^7H^6O$. — Lorsqu'on les chauffe, on obtient les diphénamides correspondantes.

La toluidine se comporte comme l'aniline (H. Schiff).

c. Rosaniline. — Les aldéhydes réagissant sur la rosaniline donnent naissance à des matières colorantes, dont quelques-unes sont préparées industriellement.

M. Lauth avait constaté l'action du rouge d'aniline sur l'aldéhyde et en avait retiré une matière violette, connue sous le nom de violet à l'aldéhyde. M. Schiff a montré que cette combinaison était comparable à celles fournies par l'aniline et les ammoniaques composées ; il y a toujours élimination d'eau, et l'hydrogène typique est remplacé par le résidu diatomique des aldéhydes. L'aldéhyde acétique donne naissance à l'éthylidène rosaniline :

$$Az^6 \left\{ \begin{matrix} 2(C^{20}H^{16})^{vi} \\ 3(C^2H^4)'' \end{matrix} \right. + 3 H^2O.$$

De même les aldéhydes œnanthylique et benzoïque donnent des composés analogues.

Ainsi l'aldéhyde œnanthylique donne la triœnanthylidène dirosaniline :

$$Az^6 \left\{ \begin{matrix} (C^{20}H^{16})^2 \\ (C^7H^{14})^3 \end{matrix} \right.$$

qui se combine aux acides et donne des sels rouge de cuivre insolubles dans l'eau.

Détermination volumétrique de l'hydrogène typique dans les ammoniaques composées.

L'action qu'exercent les aldéhydes sur les amines est assez énergique pour que l'on ait pu songer à les employer au dosage de l'hydrogène typique des amines primaires ou secondaires.

En effet, nous venons de voir que les aldéhydes se combinent avec les amines pour former une base tertiaire, et que la réaction se passe avec élimination d'eau.

Ainsi l'éthylamine et le diéthylamine donneraient :

$$C^2H^5.AzH^2 + C^nH^{2n}O = H^2O + Az(C^nH^{2n})''C^2H^5$$
$$2(C^2H^5)^2AzH + C^nH^{2n}O = H^2O + Az^2(C^nH^{2n})''(C^2H^5)^4$$

Parmi les aldéhydes, Schiff a choisi l'œnanthol qui agit presque instantanément à la température ordinaire et que l'on peut facilement se procurer dans un grand état de pureté.

On dissout $69^{cc},5$ de cette aldéhyde dans la benzine, et on porte à 100^{cc}; chaque c. c. de cette liqueur déplace 1 centigr. d'hydrogène qui se transforme en eau.

On dissout l'amine (2 à 4 gr.) à essayer dans la benzine, on y ajoute du chlorure de calcium fondu, et on verse goutte à goutte la solution titrée d'œnanthol. L'eau formée par la réaction produit un louche dans la liqueur, mais elle est rapidement absorbée par le chlorure de calcium. On s'arrête dès qu'une goutte de réactif ne produit plus ce trouble.

Sachant que $69^{cc},5$ d'œnanthol correspondent à un atome d'hydrogène et connaissant d'autre part le poids moléculaire de la base analysée, on calculera facilement le nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans la molécule.

11° Action des amides sur les aldéhydes.

Les aldéhydes fournissent avec les amides des combinaisons cristallisées, formées par l'union de deux molécules d'amide et d'une molécule d'aldéhyde avec élimination d'eau; la combinaison est instantanée si l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Cette réaction est générale et a lieu aussi bien avec les monamides qu'avec les diamides. L'oxygène caractéristique est éliminé à l'état d'eau, et deux groupes monoatomiques viennent prendre sa place. Ces composés se rapportent aux glycols dont les aldéhydes sont les anhydrides.

Acétamide. — L'aldéhyde ordinaire donne un composé en prismes volumineux de la formule $CH^3.CH < \begin{matrix} AzH.CO.CH^3 \\ AzH.CO.CH^3 \end{matrix}$.

L'aldéhyde benzoïque donne le benzylidène diacétyldiamide :

$$C^6H^5 - CH(AzH.\ C^2H^3O)^2$$

en cristaux soyeux, solubles dans l'eau et l'alcool (Roth). L'aldéhyde cuminique fournit le cuminyle diacétamide, $C^9H^{11}CH(AzH.\ C^2H^3O)^2$ (Raab).

L'aldéhyde anisique donne un composé analogue :

$$C^6H^4(OCH^3) - CH(AzH.\ C^2H^3O)^2$$

Benzamide. — Les combinaisons se font tout aussi facilement avec la benzamide : l'aldéhyde ordinaire donne l'éthylidène benzamide $CH^3CH - (AzH.\ OC^6H^5)^2$ (Nencki).

L'œnanthol se combine sous l'influence de la chaleur, il se forme l'œnanthylidène benzamide (Medicus. Nencki) :

$$C^7H^{14}O + 2\ C^7H^7AzO = C^{21}H^{26}Az^2O^2 + H^2O$$

L'aldéhyde benzoïque fournit la benzylidène dibenzoyldiamide (Roth).

Les diamides : urée et urées substituées donnent des corps qui ont été décrits par Schiff.

Laurent et Gerhardt ont indiqué le benzoyl-uréide provenant de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'urée avec élimination d'eau.

$$CO < \begin{matrix} Az = CH - C^6H^5 \\ Az = CH - C^6H^5 \end{matrix}$$

Schiff a décrit l'éthylidène urée, plusieurs œnanthylidène-urées et benzylène-urées ou benzureïdes et salicylureïdes, nous ne faisons que les citer.

Dans l'action des aldéhydes sur l'urée, suivant les proportions des produits mis en présence, ainsi que les conditions de la réaction, on obtient des combinaisons diverses constituant des urées condensées.

Enfin, en chauffant l'aldéhyde benzoïque avec l'oxaméthane, Medicus a préparé la benzylidène oxamide $C^6H^5 - CH < \begin{matrix} AzH - CO \\ | \\ AzH - CO \end{matrix}$ en lamelles brillantes, solubles dans l'eau et l'alcool.

12° Action de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes.

a. Sulfure d'éthylidène. — L'oxygène de l'aldéhyde peut être remplacé par du soufre ; on obtient alors l'aldéhyde sulfurée $CH^3CH.S$ ou sulfure d'éthylidène.

Ce corps prend naissance lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans un mélange d'eau et d'aldéhyde ; il se sépare une huile dense, qui est une combinaison d'aldéhyde sulfurée et d'hydrogène sulfuré, $6\ C^2H^4S + H^2S$. — Une trace d'acide sulfurique ou chlorhydrique dégage l'hydrogène sulfuré, et le produit se prend en une masse d'aiguilles blanches cristallines que l'on purifie par cristallisation.

Sulfaldéhyde méthylique. — Un courant d'hydrogène sulfuré étant dirigé dans une solution méthyl-alcoolique d'aldéhyde méthylique, il se sépare des gouttes huileuses d'une odeur alliacée. — Additionné de 1/2 vol. d'acide chlorhydrique et chauffé à l'ébullition, le liquide s'éclaircit et se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles enchevêtrées, d'un blanc éblouissant. Elles fondent à 218° et se volatilisent sans décomposition. Leur analyse conduit à la formule CH^2S (Hoffmann).

Thiovaléral. — L'hydrogène sulfuré en présence de l'eau donne avec l'aldéhyde valérique des cristaux d'une odeur désagréable et persistante de thiovaléral, $C^5H^{10}S$.

On a obtenu des composés analogues avec un grand nombre d'autres aldéhydes, mais le plus souvent par des moyens détournés. Ainsi le thianisol $C^6H^4 < {OCH^3 \atop CSH}$ se produit par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anishydramide.

Enfin l'hydrogène sulfuré peut être remplacé par l'hydrogène sélénié : un courant de ce gaz dirigé dans une solution aqueuse de valéral donne une huile dense, qui cristallise peu à peu ; c'est du sélénio-valéral $C^5H^{10}Se$.

b. Thialdines. — L'hydrogène sulfuré agissant sur l'aldéhydate d'ammoniaque donne une combinaison azoto-sulfurée qui a reçu le nom de thialdine (Liebig et Wœhler). Plus tard, on a obtenu des composés analogues par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur d'autres aldéhydes, et on leur a donné le nom générique de thialdines.

La thialdine prend naissance d'après la réaction :

$$3(C^2H^4O.\ AzH^3) + 3\ H^2S = C^6H^{13}AzS^2 + (AzH^4)^2S + 3\ H^2O.$$

Elle constitue de grands cristaux, incolores, brillants, volatils à la température ordinaire et doués d'une odeur aromatique très-désagréable. On a décrit un grand nombre de sels de cette base.

Schiff a obtenu l'acrothialdine $C^9H^{13}AzS^2$ et l'œnanthothialdine $C^{21}H^{43}AzS^2$ qui sont bien cristallisées, ainsi que la valéro-thialdine qui est un liquide épais facilement décomposable. — Il considère ces bases comme des monamines tertiaires, dans lesquelles 3 hydrogènes sont remplacés par 3 radicaux différents qui renferment le soufre à l'état de sulfhydrile (HS).

La thialdine serait $Az \begin{matrix} = (C^2H^4.\ HS)^2 \\ - C^2H^3 \end{matrix}$. Cette formule a besoin d'être confirmée.

En remplaçant l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène sélénié, Liebig et Wœhler ont obtenu la sélénaldine, composé cristallisé, d'une odeur fétide, ayant la même constitution que la thialdine : $Az \begin{matrix} = (C^2H^4.\ SeH)^2 \\ - C^2H^3 \end{matrix}$

13° Combinaisons des aldéhydes avec les composés cyanogénés.

a. Cyanogène. — Le cyanogène agissant sur une solution aqueuse d'aldéhyde se transforme en oxamide par simple addition d'eau (Liebig).

$$2\,CAz + 2H^2O = \begin{matrix} CO.\ AzH^2 \\ | \\ CO.\ AzH^2 \end{matrix}$$

MM. Berthelot et Péan de St-Gilles, dirigeant un courant de cyanogène dans le produit brut, renfermant de l'aldéhyde, obtenu par l'oxydation de l'alcool, ont isolé un composé blanc répondant à la formule

$C^6H^{10}Az^4O^4$, qui paraît être formé par la combinaison de 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules d'oxamide, et perte d'une molécule d'eau.

M. Lieben a constaté que l'aldéhyde pure, bien refroidie, dissout une quantité considérable de cyanogène gazeux ; le produit étant abandonné en tubes scellés, l'aldéhyde se polymérise et donne la paraldéhyde, sans que le cyanogène ait subi aucune altération.

b. *Acide cyanhydrique.* — L'acide cyanhydrique anhydre et l'aldéhyde se combinent pour former un composé liquide qui bout à 180° et que MM. Simpson et Gauthier nomment cyanhydrate d'aldéhyde : $CH^3 - CH < {OH \atop CN}$ ou éthylidène cyanhydrine.

Les autres aldéhydes paraissent donner des combinaisons analogues.

La présence d'acide chlorhydrique modifie considérablement la réaction, le mélange abandonné à lui-même donne de l'acide lactique (Wislicenus) :

$$C^2H^4O + CAzH + HCl + 2H^2O = ClAzH^4 + C^3H^6O^3$$

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde benzoïque donne un produit solide blanc, cristallisé $(C^7H^6O)^2CAzH$, que l'acide chlorhydrique dédouble en aldéhyde benzoïque et acide formobenzoylique (Zinin).

La formation de cet acide est analogue à celle de l'acide lactique en partant de l'aldéhyde ordinaire.

$$C^7H^6O + CAzH + HCl + 2H^2O = ClAzH^4 + C^8H^8O^3$$

Ces deux acides remplissent, en outre, la fonction alcool secondaire ; les formules suivantes montrent l'analogie de leur constitution.

CH^3	C^6H^5
|	|
CH.OH	CH.OH
|	|
CO.OH	CO.OH
Acide lactique. (Méthyl-glycolique.)	Acide formobenzoylique. (Phényl-glycolique.)

Cette action de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes en présence de l'acide chlorhydrique donne un mode de préparation général des acides diatomiques et monobasiques.

Si, au lieu d'employer l'aldéhyde, on agit sur l'aldéhydate d'ammoniaque, il se forme : l'amide d'un acide diatomique et monobasique de la série supérieure pour les aldéhydes grasses, le sel ammoniacal du même acide pour les aldéhydes aromatiques.

Ex : L'aldéhyde acétique donne l'acide lactamique $CH^3 . C(AzH^2)H . CO . OH$. L'aldéhyde benzoïque donne le formobenzoylate d'ammoniaque $C^6H^5 — CH(OH) — CO . OAzH^4$.

c. On a décrit aussi l'action de l'acide cyanique qui donne, avec l'aldéhyde acétique, la cyamélide, l'aldéhydate d'ammoniaque et l'acide trigénique ; c'est là le mode de préparation de ce dernier corps (Liebig et Wœhler). Il est cristallisé en petits prismes répondant à la formule $C^4H^7Az^3O^2$.

L'aldéhyde valérique a donné un composé analogue, l'acide valéryltrigénique $C^7H^{13}Az^3O^2$ (Bœyer), et l'acroleïne, un composé cristallisé qui est probablement l'acide allyltrigénique (Melms).

M. Grimaux considère l'acide trigénique comme dérivant du biuret et le nomme éthylidène biuret : $CH^3 . CH < \begin{matrix} AzH . CO \\ AzH . CO \end{matrix} > AzH$.

14° Action des aldéhydes sur les phénols.

Cette action, qui paraît générale, a été étudiée par M. Bœyer. Ce chimiste fait réagir les aldéhydes sur les phénols en présence d'acide sulfurique.

Les deux corps se combinent avec élimination d'eau ; il intervient deux molécules de chacun d'eux.

Les aldéhydes formique et acétique, le furfurol, l'essence d'amandes amères, l'aldéhyde salicylique agissent de même sur tous les corps de fonction phénolique.

L'aldéhyde éthylique donne avec le phénol une masse blanche, soluble dans la potasse, avec une coloration violette ; avec le pyrogallol le produit est rouge et devient violet au contact des alcalis.

L'hydrure de benzoyle donne avec le pyrogallol :

$$2\,C^7H^6O + 2\,C^6H^3(OH)^3 = C^{26}H^{22}O^7 + H^2O\,;$$

avec le naphtol :

$$2\,C^7H^6O + 2\,C^{10}H^7OH = C^{34}H^{26}O^3 + H^2O\,;$$

avec l'acide gallique :

$$2\,C^7H^6O + 2\,C^7H^6O^5 = C^{28}H^{22}O^{11} + H^2O.$$

Ces composés sont diversement colorés, ils se dissolvent dans les alcalis avec une coloration violette.

Ils fixent l'hydrogène naissant en donnant des dérivés incolores, ce qui les fait comparer aux phtaleïnes.

15° Action des hydrocarbures sur les aldéhydes.

Une réaction extrêmement intéressante a été signalée par M. Bœyer.

Lorsqu'on chauffe une aldéhyde avec un hydrocarbure, en présence de l'acide sulfurique, il y a combinaison avec élimination d'eau. L'oxygène aldéhydique est remplacé par deux radicaux hydrocarbonés monoatomiques, et il se forme un hydrocarbure non normal.

Ainsi la benzine chauffée avec l'aldéhyde ordinaire donne le diphényl-éthane :

$$C^2H^4O + 2C^6H^6 = H^2O + C^2H^4(C^6H^5)^2.$$

Avec le toluène, elle donne le dicrésyl-éthane $C^2H^4(C^6H^4.\,CH^3)^2$.

On peut substituer à l'aldéhyde ses dérivés chlorés, on obtient alors des hydrocarbures chlorés. L'aldéhyde méthylique trop instable est remplacée par le méthylal $CH^2(OCH^3)^2$.

Ce procédé a permis de préparer synthétiquement un grand nombre d'hydrocarbures nouveaux.

16° Modifications polymériques de l'aldéhyde.

Les aldéhydes ont une grande tendance à se polymériser ; les unes se transforment spontanément : l'aldéhyde formique se convertit en trioxyméthylène ; les autres laissent déposer, au bout d'un temps plus ou

moins long, des cristaux qui correspondent à des modifications polymériques. Un grand nombre de corps étrangers facilitent cette condensation des molécules par une action encore inconnne. Nous allons étudier les modifications de l'aldéhyde acétique, qui sont les mieux étudiées.

On a décrit quatre modifications polymériques : l'acraldéhyde, l'élaldéhyde, la paraldéhyde et la métaldéhyde; ces deux dernières doivent seules être conservées, l'acraldéhyde étant de l'aldéhyde crotonique (Kekulé), et l'élaldéhyde étant identique avec la paraldéhyde.

Paraldéhyde. — Elle prend naissance sous l'influence d'un grand nombre de corps. Une trace d'acide sulfurique concentré agit rapidement; l'acide sulfurique étendu, l'acide chlorhydrique, le gaz sulfureux, l'hydrogène phosphoré, le chlorure de zinc agissent plus lentement.

La paraldéhyde est un liquide limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre, qui fond à 10°, bout à 124°, mais se transforme facilement en aldéhyde sous l'influence de la chaleur; à cause de cette décomposition partielle, on n'a pu prendre avec exactitude sa densité de vapeur. On pense cependant qu'elle est formée par la condensation de 3 molécules d'aldéhyde.

Elle est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Elle résiste aux réactifs, et lorsque l'attaque a lieu, elle se transforme d'abord en aldéhyde ordinaire. Ainsi le perchlorure de phosphore donne du chlorure d'éthylidène.

Métaldéhyde. — Cette modification se produit toutes les fois que la température de l'aldéhyde est maintenue au dessous de zéro. Les mêmes agents provoquent sa formation, mais ce n'est jamais qu'une très-petite quantité du produit qui se transforme.

Elle constitue des cristaux prismatiques à 4 faces, peu volatils, qui se subliment sans fondre, mais avec passage d'une partie à l'état d'aldéhyde.

En vase clos et à 115° la transformation est complète.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone (Kékulé et Zincke). La métaldéhyde résiste à la plupart des réactifs, et quand ils agissent, elle se transforme d'abord en aldéhyde.

L'aldéhyde isobutylique se polymérise dans les mêmes conditions que l'aldéhyde ordinaire.

Le carbonate de potassium tranforme à froid l'acroleïne en un polymère solide, le disacryle.

Sous l'influence de l'azotique à 0°, l'œnanthol se prend en une masse cristalline, le métœnanthol, $nC^7H^{14}O$.

Au contact du cyanure de potassium et de l'alcool, l'aldéhyde anisique se convertit en anisoïne $C^{16}H^{16}O^4$.

D'une manière générale, les aldéhydes donnent très-facilement des produits de condensation plus stables dans les conditions ordinaires, résistant à l'action des réactifs et donnant, lorsqu'ils sont attaqués, les dérivés des aldéhydes correspondantes.

Les produits que nous venons d'indiquer sont de simples produits de condensation qui régénèrent l'aldéhyde primitive par la distillation.

Dans certaines conditions il y a de même polymérisation, mais le composé résultant présente des fonctions différentes ; tels sont : l'aldol, qui joue à la fois le rôle d'aldéhyde et d'alcool secondaire, et que nous étudierons avec les aldéhydes à fonctions mixtes, et la benzoïne qui joue le rôle d'acétone et d'alcool secondaire.

Il existe aussi de nombreux produits de condensation avec élimination d'eau. Ainsi, M. Kekulé a obtenu l'aldéhyde crotonique, qui provient de la condensation de deux molécules d'aldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau. MM. Riban et Borodine, en chauffant l'aldéhyde valérique, ont obtenu un produit analogue $C^{10}H^{18}O$.

Plus récemment M. Riban a indiqué un nouveau mode de formation de ces composés, qu'il nomme *aldanes*.

Il traite les aldéhydes en solution éthérée et refroidie par le sodium ; dans le cas où cette réaction est trop énergique, il remplace le sodium par le zinc et chauffe alors en tubes scellés à 104°.

L'aldéhyde acétique lui a donné par ce procédé l'aldol, l'aldéhyde crotonique et le produit plus condensé $C^6H^{10}O^2$, qui est formé par 3 molécules d'aldéhyde moins une molécule d'eau. C'est un liquide incolore, d'une odeur rappelant celle de quelques menthes sauvages ; il se combine avec les bisulfites alcalins. Ce composé paraît avoir la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2 - COH \\ \mid \\ CH - CH^3 \\ \mid \\ CH^2 - COH \end{array}$$

il devrait donner par hydrogénation un aldéhyde alcool, puis un glycol.

L'aldéhyde valérique a donné, dans les mêmes conditions (240°), le composé $C^{10}H^8O$ que M. Riban nomme bivaléraldane.

CHAPITRE III

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES

Les alcools diatomiques étant transformés en aldéhyde dans leurs deux groupements : CH^2. OH, donnent un corps capable de remplir deux fois la fonction aldéhyde. Ces combinaisons sont intermédiaires entre les glycols et les acides correspondants ; elles donnent, en outre, des composés à fonctions mixtes : aldéhyde-alcool, aldéhyde acide, etc., que nous étudierons ultérieurement.

On ne connaît que 3 aldéhydes de ce groupe. Nous allons les décrire séparément :

Aldéhyde oxalique.... COH. COH.
» succinique.. $C^2H^4.(COH)^2$
» phtalique... $C^6H^4.(COH)^2$

Toutes ces aldéhydes présentent les réactions générales qui caractérisent leur fonction. Elles se combinent avec les bisulfites alcalins et l'ammoniaque en donnant des composés cristallisés.

Elles réduisent le nitrate d'argent ammoniacal. — La potasse fondante les transforme en acide diatomique et monobasique de la même série. Ainsi le glyoxal COH — COH donne l'acide glycolique COOH — CH^2. OH ; l'aldéhyde succinique donne l'acide oxybutyrique.

Les oxydants énergiques les transforment en acides bibasiques.

GLYOXAL $\begin{matrix} CO.H \\ | \\ CO.H \end{matrix}$. — Ce composé a été isolé pour la première fois par Debus, qui oxydait l'alcool par l'acide azotique étendu. C'est un corps solide, déliquescent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il jouit de toutes les propriétés des aldéhydes, mais dans toutes ces réactions il agit deux fois comme l'aldéhyde ; ainsi une molécule de glyoxal se combine à 2 mol. de bisulfite de sodium et forme le composé $C^2O^2H^2 . 2SO^3NaH$.

Avec l'ammoniaque à froid il donne le glycol-ammoniaque ; à chaud, il se forme une amine tertiaire, la glycosine $Az^4(C^2H^2)^3$, qui se sépare sous forme d'une poudre cristalline :

$$3\, C^2H^2O^2 + 4AzH^3 = Az^4(C^2H^2)^3 + 6H^2O.$$

Les eaux-mères concentrées donnent une autre base, la glyoxaline $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^2)^{iv} \\ (CH^2)'' \end{array} \right.$ qui est sirupeuse ou en cristaux déliquescents, se volatilise en répandant des fumées blanches et possède une odeur légère de poisson. Le glyoxal se combine avec les amines (Schiff). L'acide azotique transforme le glyoxal en acide oxalique.

Abandonné pendant quelque temps avec de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide chlorhydrique, le glyoxal se transforme en acide para-tartrique (Strecker) :

$$C^2H^2O^2 + 2CAzH + 4H^2O = C^4H^6O^6 + 2AzH^3$$

Cet acide paraît identique avec celui que M. Kékulé a obtenu en partant de l'acide dibromosuccinique.

Chauffé avec une base (chaux, baryte), il s'assimile les éléments de l'eau, l'un des groupes aldéhydiques fixe de l'oxygène, l'autre s'empare de l'hydrogène ; il se forme un acide-alcool : l'acide glycolique.

En faisant agir l'éthylate de sodium sur le dichloracétal, on a obtenu le glyoxyl-acétal $CH(OC^2H^5)^2 — CH(OC^2H^5)^2$.

Aldéhyde succinique. — $C^2H^4(COH)^2$. Elle a été obtenue par la réduction du chlorure de succinyle, au moyen de l'hydrogène naissant (Saytzeff).

$$C^2H^4 < \begin{array}{l} CO.\,Cl \\ CO.\,Cl \end{array} + 2H^2 = C^2H^4 < \begin{array}{l} CO.\,H \\ CO.\,H \end{array} + 2HCl$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 201-203°. Par l'action du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, elle passe à l'état d'acide suc-

cinique. Chauffée en solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent, elle se transforme partiellement en acide succinique, de l'argent métallique est précipité, et on peut séparer de la solution un sel cristallisé correspondant à la formule $C^2H^4(COH)(CO^2Ag)$, qui est le sel d'argent de l'acide aldéhyde intermédiaire, correspondant à l'acide glyoxylique.

Le perchlorure de phosphore n'agit que sur un côté aldéhyde et donne l'aldéhyde butylique bichlorée $C^2H^4 < \begin{matrix} CHCl^2 \\ CO.H. \end{matrix}$

Sous l'action des alcalis, elle se comporte comme le glyoxal, et donne l'acide oxybutyrique normal : $CH^2(OH) - CH^2 - CH^2 - CO.OH$.

Aldéhydes phtaliques. $C^6H^4(COH)^2$. — On comprend l'existence de 3 isomères correspondant aux 3 acides phtaliques, deux seulement sont connus. — 1° L'aldéhyde phtalique s'obtient par l'hydrogénation du chlorure de phtalyle (Kolbe et Wischin); c'est une substance blanche cristalline, fusible à 65°, elle distille à 180°. — Avec le bisulfite de sodium elle donne lentement une combinaison cristallisée en longues aiguilles.

Hessart traite le chlorure de phtalyle en solution dans l'éther par le zinc et l'acide chlorhydrique étendu. L'aldéhyde phtalique qu'il obtient fond à 73°. Elle se dissout dans la potasse et se transforme en acide $C^8H^6O^3$ qui est acide et aldéhyde : l'acide phtalaldéhyque $C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ COH \end{matrix}$

L'amalgame de sodium donne l'alcool phtalique $C^8H^8O^2$, et un composé cristallin, la phtalylpinacone $C^{16}H^{18}O^4$.

2° M. Grimaux, en partant du chlorure de tollylène, qu'il oxyde par l'acide azotique faible ou l'azotate de plomb, a préparé l'aldéhyde téréphtalique à fines aiguilles blanches, légères, fusibles à 115°. Elle donne avec le bisulfite de sodium une combinaison très-soluble, qui cristallise difficilement.

Par oxydation elle donne l'acide téréphtalique $C^6H^4(CO^2H)^2_{(1.4)}$

2ᴱ PARTIE

ALDÉHYDES A FONCTIONS MIXTES

Les di-aldéhydes correspondent aux glycols primaires; mais on comprend l'existence de composés intermédiaires remplissant à la fois la fonction aldéhyde et une autre fonction, qui pourra être alcool, éther, acide, phénol, etc.

Ainsi au glycol (ou à l'acide oxalique) correspondent deux composés : l'un aldéhyde-alcool, l'autre aldéhyde-acide.

$CO.H$ | $CH^2.OH$	$CO.H$ | $CO.OH$
Aldéhyde glycolique.	Acide glyoxylique.

Nous allons étudier ces deux ordres de combinaisons, en rattachant à chacune d'elles les composés qui en dérivent lorsque, la partie aldéhyde restant intacte, le groupement alcool ou acide subit les modifications que comporte sa fonction.

Nous terminerons les aldéhydes à fonctions mixtes par l'indication de quelques composés remplissant trois et même quatre fonctions différentes.

I. Aldéhydes-alcools.

La théorie laisse prévoir un grand nombre d'aldéhydes-alcools correspondant aux acides diatomiques et monobasiques connus; cependant on n'en a décrit que trois, qui sont des produits de laboratoire : l'oxaldéhyde, l'aldol et le furfurol.

Il faut aussi ranger dans cette classe les premières aldéhydes des alcools hexatomiques : les glucoses.

On a groupé sous ce nom générique de glucoses un nombre assez considérable de composés répondant à la formule générale $C^6H^{12}O^6$, et possédant un certain nombre de réactions communes (fermentation directe sous l'influence de la levure de bière, réduction de la liqueur cupro-potassique, etc.).

Les glucoses sont penta-alcool et aldéhyde. — Leur constitution a été longtemps discutée. Ce qui a permis de déterminer la fonction aldéhyde, c'est la transformation du glucose en mannite par absorption de 2 atomes d'hydrogène (Linnemann), et la transformation inverse de la mannite en glucose par oxydation (Gorup-Besanez).

D'autre part, la formation de la tétracéto-monochlorhydrine et de la tétracétonitrine du glucose ont caractérisé nettement la fonction penta-alcool (Colley).

On connaît plusieurs glucoses, différant surtout par le pouvoir rotatoire et les produits d'oxydation : le glucose ordinaire, la lévulose, la maltose, la mannitose fournissent de l'acide saccharique, la galactose fournit de l'acide mucique.

Enfin, trois autres corps que l'on joint ordinairement aux glucoses : la sorbine, l'inosite et l'eucalyne ne fermentent pas directement sous l'influence de la levure de bière.

Aux glucoses correspondent de nombreux éthers, que l'on nomme glucosides et dont un grand nombre ont été extraits des végétaux.

Il faudrait encore citer les combinaisons des glucoses avec les acides (stéarique, tartrique), les anhydrides poly-glucosiques, etc.

Nous ne croyons pas devoir étudier les glucoses parmi les aldéhydes : ces corps forment, en effet, par l'ensemble de leurs caractères, un groupe spécial. De plus, on les a surtout étudiés dans leur fonction alcool, et l'on connaît peu de dérivés formés dans la partie aldéhyde.

Enfin, par suite même de leur constitution, ils ont leur place mieux marquée parmi les hydrates de carbone ; il suffisait ici de les signaler.

1. Oxaldéhyde : $COH.CH^2OH$. — C'est la première aldéhyde du glycol ; son existence n'est pas encore bien établie ; d'après Church, elle se formerait par la réduction de l'acide oxalique. — On connaît plusieurs de ses dérivés. — Pomer a préparé l'acétal correspondant en traitant l'acétal monobromé par la potasse alcoolique à 160-180° pendant 12 heures. C'est l'oxacétal :

$$CH^2Br.\ CH(OC^2H^5)^2 + KOH = CH^2OH.\ CH(OC^2H^5)^2 + KBr.$$

En opérant de la même manière, mais en substituant l'éthylate de sodium à la potasse alcoolique, il a obtenu l'éther éthylique du groupement alcool que renferme l'oxacétal :

$$CH^2Br.\ CH(O.\ C^2H^5)^2 + C^2H^5O.\ Na = CH^2(O.\ C^2H^5).\ CH(O.\ C^2H^5)^2 + NaBr.$$

L'oxéthyl-acétal est un liquide incolore, d'une odeur agréable, qui bout à 164°.

2. Aldol (*aldéhyde-alcool*). — Ce composé à fonctions mixtes a été découvert par M. Wurtz parmi les produits de condensation de l'aldéhyde acétique. Il joue à la fois le rôle d'aldéhyde et d'alcool, de là son nom.

La réaction se produit surtout sous l'influence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Deux molécules d'aldéhyde se soudent sans élimination d'eau. Un groupement CH^3 réagit sur un groupement COH, et il se forme un oxhydryle alcoolique. C'est un liquide épais, incolore, qui s'altère avec la plus grande facilité. — D'après ses propriétés et ses réactions, M. Wurtz lui donne la formule

$$CH^3 - CH.\ OH - CH^2 - COH$$

qui en fait une aldéhyde alcool secondaire.

Sous l'action de la chaleur il perd de l'eau, et donne l'aldéhyde crotonique $CH^3 - CH = CH - COH$.

Comme alcool il donne des éthers : on connaît l'éther chlorhydrique, qui forme, par l'action du gaz chlorhydrique à froid, l'éther acétique $CH^3.\ CH(C^2H^3O^2) - CH^2 - COH$, ou acétate d'aldol, etc.

Comme aldéhyde il réduit le nitrate d'argent ; par l'hydrogène naissant, donne l'hemi-isobutylglycol $CH^3.CHOH.CH^2.CH^2OH$; par les agents d'oxydation, l'acide β oxybutyrique $CH^3.CHOH.CH^2.COOH$; réactions qui déterminent nettement sa formule de constitution.

Avec l'ammoniaque il forme l'aldol ammoniaque $C^3H^6(OH)CH < {OH \atop AzH^2}$; et en même temps des bases oxygénées analogues aux oxaldines, ainsi qu'une base non oxygénée, bien définie, la tricrotonylidénamine $(C^4H^6)^3Az^4H^6$.

De même que les aldéhydes en général, l'aldol tend à se polymériser ; abandonné à lui-même, il donne des cristaux blancs, qui fondent à 90° et qui constituent le *paraldol* (Wurtz).

Dialdane. — Le contact avec l'acide chlorhydrique détermine aussi la formation d'un produit de condensation avec élimination d'eau. Il se dépose en petits cristaux fusibles à 139°, très-solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid, et donnant facilement des solutions sursaturées.

Il correspond à la formule $C^8H^{14}O^3$, et représente deux molécules d'aldol moins une molécule d'eau. C'est le dialdane, ainsi nommé par analogie avec l'aldane de M. Riban.

M. Wurtz l'a retrouvé dans la préparation de l'aldol, où il est d'autant plus abondant, que le contact avec l'acide chlorhydrique a été plus prolongé. Le dialdane joue le rôle d'aldéhyde ; oxydé, il donne un acide monobasique. M. Wurtz admet que le groupement COH d'une molécule d'aldéhyde réagit sur le groupe CH^3 de l'autre molécule en donnant le dialdol ; celui-ci, perdant une molécule d'eau, forme le dialdane, et enfin ce dernier par oxydation se transforme en acide oxyaldanique.

Les formules suivantes expriment la constitution de ces trois composés :

CHO	CH^3	CHO	CH^3	CO.OH	CH^3
CH^2	CH.OH	CH^2	CH.OH	CH^2	CH.OH
CH.OH	CH^2	CH.OH	CH^2	CH.OH	CH^2
CH^2 —	CH.OH	CH =	CH	CH =	CH
Dialdol.		Dialdane.		Acide oxyaldanique.	

3. Furfurol : $C^5H^4O^2$. — Cette aldéhyde a été observée pour la première fois parmi les produits de la distillation du son avec l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse. — Dœbereiner le nomma huile artificielle de fourmis. Gerhardt l'envisagea comme l'aldéhyde de l'acide pyromucique. L'étude de ses propriétés a confirmé cette manière de voir.

C'est un liquide incolore, oléagineux, qui s'altère rapidement au contact de l'air et noircit.

Le furfurol se combine avec les bisulfites alcalins et donne des composés cristallisés.

Mis en contact quelques heures avec l'ammoniaque, il se transforme en une masse solide jaunâtre, la furfuramide $C^{15}H^{12}Az^2O^3$, qui, par l'ébullition avec les alcalis en solution étendue, donne naissance à une base isomérique, la furfurine.

Sous l'influence d'un courant d'hydrogène sulfuré, un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre, le composé C^5H^4SO est le furfurol sulfuré ou thiofurfol ; on a préparé identiquement le furfurol sélénié.

Les réactions qui ont permis d'établir la véritable constitution du furfurol, sont : la transformation en alcool pyromucique par l'amalgame du sodium (Schmeltz et Beilstein), et la formation d'acide pyromucique par l'ébullition avec l'oxyde d'argent (Schultz).

II. Aldéhydes-Phénols (et leurs Ethers).

Les aldéhydes phénols sont caractérisés par leur double fonction aldéhydique et phénolique.

On n'en connaît qu'un petit nombre, nous allons les décrire rapidement, en indiquant leurs principaux dérivés.

Parmi ces composés, les uns ne renferment qu'un groupement COH, mais peuvent remplir 1 ou 2 fois la fonction phénol ; une autre est dialdéhyde et diphénol : la résorcène dialdéhyde.

Aldéhyde salicylique......	$C^6H^4(OH)COH$	bout à 196°
» paroxybenzoïque.	$C^6H^4(OH)COH$	fusible à 115-116°
» crésotiques......	$C^6H^3(CH^3)(OH)(COH)$	»
» protocatéchique..	$C^6H^3(OH)^2COH_{(1.3.4)}$	fusible à 150°
Résorcyl-aldéhyde	$C^6H^3(OH)^2COH$	»
Résorcène-dialdéhyde.....	$C^6H^2(OH)^2(COH)^2$	»

Comme aldéhydes, ils donnent les réactions générales bien connues; comme phénols, ils donnent des éthers remplissant encore la fonction aldéhyde, ces éthers sont quelquefois identiques ou isomères avec des produits retirés des végétaux.

Ces composés aldéhydes-éthers présentent une réaction particulière aux aldéhydes aromatiques. Chauffés avec l'anhydride d'un acide gras et le sel sodique correspondant, ils donnent naissance à un acide non saturé ; ainsi l'aldéhyde anisique donne l'acide métyl-paracoumarique :

$$C^6H^4 < {O.\ CH^3 \atop COH} + CH^3.\ CO^2H = C^6H^4 < {OCH^3 \atop CH = CH - CO^2H} + H^2O$$

Les aldéhydes phénols qui leur correspondent donnent, non pas un acide phénol, mais son anhydride, ainsi l'aldéhyde salicylique donne la coumarine :

$$C^6H^4(OH)CO.\ H + CH^3.\ CO^2H = C^6H^4 \left\langle {O - CO \atop CH = CH} \right. + 2H^2O$$

Coumarine.

Mode général de Synthèse. — MM. Reimer et Tiemann ont indiqué un mode général de synthèse des aldéhydes à fonctions mixtes de la série aromatique : les phénols polyatomiques, les acides phénols et tous les corps remplissant la fonction phénolique donnent naissance à des composés à fonction aldéhyde, lorsqu'on les traite en solution alcaline par le chloroforme. La réaction est très-vive, on la modère en refroidissant, on chasse ensuite le chloroforme par distillation ; on ajoute un acide fort qui sépare un liquide huileux. Ainsi le phénol donne l'aldéhyde salicylique :

$$C^6H^6O + CHCl^3 + 3NaOH = 3NaCl + 2H^2O + C^7H^6O^2;$$

l'acide salicylique donne l'acide aldéhydo-salicylique :

$$C^6H^3(OH)(COH)(COOH),$$

qui est à la fois phénol, aldéhyde et acide.

De même la pyrocatéchine fournit l'aldéhyde pyrocatéchique, le gaïcol se transforme en vanilline, etc....

Dans cette réaction, le chloroforme introduit un groupement COH, qui se substitue à un hydrogène du noyau benzénique.

I. Aldéhyde salicylique.

L'aldéhyde salicylique ou oxybenzoïque a été retirée de l'essence de *spiræa ulmaria* (reine des prés). Piria l'a obtenue par l'oxydation de la salicine, la saligénine et la populine.

Elle constitue une huile incolore, qui rougit au contact de l'air ; son odeur est désagréable, elle bout à 196° (Piria).

Sa formule de constitution, $C^6H^4(OH)COH$, rend compte de ses réactions. Comme aldéhyde, elle se combine aux bisulfites alcalins et à l'ammoniaque ; avec les ammoniaques composées et l'urée, elle donne des amides et des ureïdes analogues à celles qui ont été décrites pour les aldéhydes proprement dites. Par oxydation elle donne l'acide salicylique.

Le perchlorure de phosphore remplace l'oxygène aldéhydique par Cl^2 et donne $C^6H^4(OH).CHCl^2$, le dichlorure d'oxybenzyle.

Le chlore et le brome donnent des dérivés substitués, jouissant encore des fonctions aldéhyde et phénol, le métalloïde s'étant substitué à l'hydrogène du noyau benzénique.

On a aussi obtenu des éthers : Ex. : le diacétate $C^6H^4(OH).CH(O.C^2H^3O)^2$ analogue à la combinaison d'aldéhyde et d'anhydride acétique, indiquée par Geuther.

Enfin l'oxygène peut être remplacé par le soufre : $C^6H^4(OH)CHS$: aldéhyde thiosalicylique.

Comme phénol, l'aldéhyde salicylique donne des dérivés alcooliques :

$C^6H^4(OCH^3)COH$, aldéhyde métyl-salicylique ou anisique ;

$C^6H^4(OC^7H^7)COH$, aldéhyde benzyl-salicylique,

qui jouent le rôle d'aldéhydes-éthers ; et des dérivés acides :

$C^6H^4(OC^2H^3O)COH$, aldéhyde acétyl-salicylique ;

$C^6H^4(OC^4H^7O)COH$, » butyryl-salicylique.

Perkins, en traitant l'hydrure de salicyle par le chlorure d'acétyle, a obtenu le dérivé acétylique, que la potasse dédouble en acide acétique et hydrure de salicyle. Ce composé se combine avec l'anhydride acétique à 150° en tubes scellés et forme la triacétine $C^6H^4(O.C^2H^3O)CH < \begin{matrix} O.C^2H^3O \\ O.C^2H^3O \end{matrix}$ qui est cristallisée.

L'éther acétique phénolique $C^6H^4 \begin{matrix} -O.C^2H^3O \\ -COH \end{matrix}$ est isomère de l'acide coumarique ; si on le fait bouillir quelques minutes avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, on obtient une huile qui fournit la coumarine par distillation, cette dernière est formée par perte d'une molécule d'eau, son mode de formation a été très-discuté, on admet que la déshydratation se fait entre le groupement aldéhydique COH et le groupement CH^3 de l'acide acétique.

$$C^6H^4 \begin{matrix} -O-CO-CH^3 \\ -COH \end{matrix}$$

Éther acétique-phénolique.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O - CO \\ \diagdown CH = CH \end{matrix}$$

Coumarine.

On prépare plus simplement la coumarine en chauffant le salicylure de sodium $C^6H^4(ONa)COH$ avec l'anhydride acétique ; en remplaçant ce dernier par les anhydrides propionique, butyrique ou valérique, on obtient les coumarines propionique, butyrique, valérique, homologues de la précédente.

Aldéhyde anisique. — L'essence d'anis est l'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique $C^6H^4 < \begin{matrix} O.\ CH^3 \\ COH. \end{matrix}$ On l'avait obtenue par oxydation de l'anéthol $C^6H^4 < \begin{matrix} O.\ CH^3 \\ CH = CH - CH^3, \end{matrix}$ substance qui constitue la partie cristallisable de l'essence d'anis. — Piria l'a préparée en distillant un mélange d'anisate et de formiate de calcium.

C'est une huile incolore, douée d'une odeur aromatique et bouillant à 248°. Oxydée elle donne l'acide anisique.

Par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium) elle donne l'hydroanisoïne; mélangée avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, elle laisse déposer l'anisoïne (Rossel), qui est un polymère et provient de la condensation de 2 molécules d'aldéhyde anisique s'unissant par leurs groupements COH.

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - O.\ CH^3 \\ \quad \diagdown C = O \\ \qquad | \\ \qquad C \begin{matrix} - H \\ - OH \end{matrix} \\ \quad \diagup \\ C^6H^4 - OCH^3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C^6H^4 - O.\ CH^3 \\ \quad \diagdown C \begin{matrix} - OH \\ - H \end{matrix} \\ \qquad | \\ \qquad C \begin{matrix} - H \\ - OH \end{matrix} \\ \quad \diagup \\ C^6H^4 - O.\ CH^3 \end{array}$$

Anisoïne. Hydroanisoïne.

Avec l'ammoniaque, l'aldéhyde anisique donne l'anishydramide, diamide tertiaire analogue à celles qui dérivent des aldéhydes aromatiques.

Avec l'acétamide, elle se comporte comme l'aldéhyde benzoïque et donne le corps $C^6H^4(OCH^3) - CH < \begin{matrix} AzH.\ CO.\ CH^3 \\ AzH.\ CO.\ CH^3 \end{matrix}$ en aiguilles blanches fusibles à 180°.

Elle se combine aussi avec la benzamide et l'uréthane.

2. Aldéhyde paroxybenzoïque : $C^6H^4(OH)COH$. — Elle est isomère avec l'aldéhyde salicylique, et se forme en même temps dans la réaction du chloroforme sur le phénate de sodium. Elle est en fines aiguilles soyeuses. La potasse la transforme en acide paroxybenzoïque. L'acide nitrique donne un dérivé nitré :

$$C^6H^3(AzO^2)(OH)COH.$$

3. Aldéhydes crésotiques ou oxytoluiques. — Ces aldéhydes sont les homologues supérieurs de l'aldéhyde salicylique. — Elles ont été préparées par la méthode générale, en faisant agir le chloroforme sur les crésols en solution alcaline.

On connaît les 3 crésols, ortho, meta et para :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} OH_{(1)} \\ CH^3_{(2)} \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} OH_{(1)} \\ CH^3_{(3)} \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} OH_{(1)} \\ CH^3_{(4)} \end{matrix}$$

Ortho-crésol. Méta-crésol. Para-crésol.

Le groupe COH qui vient s'ajouter pourra occuper des positions différentes pour chaque crésol, de là de nombreux isomères. Tiemann et Schotten ont obtenu 5 aldéhydes. — On les distingue à la forme des cristaux, aux points de fusion et à la coloration qu'elles donnent avec le perchlorure de fer (rose, bleu ou violet).

L'orthocrésol a donné 2 aldéhydes :

$$C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(COH)_{(6)}$$
Aldéhyde orthohomosalicylique.

$$C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(2)}(COH)_{(4)}$$
A. orthohomoparaoxybenzoïque.

Au métacrésol correspondent :

$$C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(COH)_{(2 \text{ ou } 6)}$$
Aldéhyde métahomosalicylique.

$$C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(COH)_{(4)}$$
Aldéhyde métahomoparoxybenzoïque.

Le paracrésol n'a donné qu'une seule aldéhyde :

$$C^6H^3(OH)_{(1)}(CH^3)_{(4)}(COH)_{(2)}$$
Aldéhyde parahomosalicylique.

Cette dernière est la mieux connue. Schotten a étudié ses dérivés. — Il a isolé le dérivé orthonitré $(AzO^2)_{(6)}$ et l'éther acétique du groupe phénol.

L'anhydride acétique s'est combiné directement à la partie aldéhyde de ce dernier composé, et il a ainsi obtenu le dérivé triacétique:

$$C^6H^3.\ (C^2H^3O^2).\ (CH^3).\ CH.(C^2H^3O^2)^2$$

L'aldéhyde parahomosalicylique traitée par l'amalgame de sodium transforme sa partie aldéhyde en alcool et donne la parahomosaligénine $C^6H^3(OH)(CH^3)(CH^2OH)$.

4. Aldéhyde protocatéchique ou dioxybenzoïque $C^6H^3(OH)^2COH$.

On l'avait obtenue en chauffant à 200° la vanilline où le pipéronal avec de l'acide chlorhydrique étendu. On l'a préparé par l'action du chloroforme sur une solution alcaline de pyrocatéchine.

Elle est en cristaux brillants, fusibles à 150°. La potasse la transforme en acide protocatéchique (1.3.4) (CO - OH = position 1).

L'éther mono-méthylique constitue la *vanilline* $C^6H^3(OH)(O.CH^3)COH$ ou aldéhyde vanillique, qui remplit 3 fonctions : aldéhyde, éther et phénol.

La vanilline est le principe odorant de la vanille; on l'a retirée des fruits, qui en renferment 2 % environ. Elle est en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Tiemann l'a obtenue synthétiquement : 1° en traitant la coniférine (glucoside extrait du suc des conifères) par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique; 2° en traitant le gaïacol $C^6H^4(OH)O.CH^3$ par la potasse alcoolique et le chloroforme.

On connaît de nombreux dérivés de la vanilline : le groupement aldéhydique COH étant transformé en alcool, on a l'alcool vanillique : $C^6H^3(OH)(O.CH^3)(CH^2.OH)$; l'acide correspondant est l'acide vanillique : $C^6H^3(OH)(O.CH^3)COOH$; on a aussi préparé des éthers.

L'éther diméthylique de l'aldéhyde protocatéchique ou méthyl-vanilline, et son éther méthyl-éthylique ou éthyl-vanilline ont été préparés par l'action de l'iodure de méthyle ou d'éthyle sur le dérivé potassé de la vanilline. Ce sont des corps cristallisés.

Enfin, à l'aldéhyde protocatéchique nous rattacherons le pipéronal ou aldéhyde méthylène protocatéchique : $COH - C^6H^3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}> CH^2$, qui se forme par l'oxydation de l'acide pipérique, au moyen du permanganate de potassium (Fittig).

Par oxydation il donne l'acide pipéronylique. On a décrit des dérivés chlorés, bromés et nitrés de cette aldéhyde.

La théorie laisse prévoir un grand nombre d'isomères de l'aldéhyde protocatéchique ; on en connaît deux : la résorcylaldéhyde, et l'aldéhyde gentisique.

Aldéhyde gentisique. — Elle a été obtenue par MM. Tiemann et Max. Muller (1) par la méthode synthétique générale, en chauffant l'hydroquinone avec le chloroforme en présence des alcalis. On purifie le produit en le combinant au bisulfite de sodium.

L'aldéhyde gentisique $C^6H^3(COH)_{(1)}(OH)_{(2)}(OH)_{(5)}$ cristallise en aiguilles aplaties, jaunes, brillantes. Elle est soluble dans tous les dissolvants ordinaires.

Les alcalis colorent ses solutions en rouge. — La potasse en fusion la transforme en acide gentisique.

III. Aldéhydes acides.

On connaît plusieurs composés remplissant la double fonction d'aldéhyde et d'acide.

Dans la série grasse, l'acide glyoxylique est surtout bien connu comme acide ; dans la série aromatique, les acides aldéhydes connus remplissent en outre la fonction phénol.

Acide glyoxylique (CO.OH — COH).

Ce corps prend naissance dans un grand nombre de réactions. Debus

(1) *Bull. de la Soc. chim.* 1882.

l'a trouvé parmi les produits d'oxydation de l'alcool par l'acide nitrique ; il se forme dans l'oxydation ménagée du glycol et du glyoxal. Church l'a retiré de l'acide oxalique par réduction incomplète.

Il prend aussi naissance lorsqu'on chauffe l'acide dibromacétique avec de l'eau et de l'oxyde d'argent ; ou encore l'éther dichloracétique avec de l'eau en tubes scellés à 120°.

Comme acide il donne une série de sels : les glyoxylates, la plupart bien cristallisés,

Comme aldéhyde, il se combine avec les bisulfites alcalins.

Chauffé avec les alcalis (hydrate de calcium ou de baryum), il donne un mélange d'acides oxalique et glycolique.

$$2\left(\begin{array}{l}\mathrm{CHO}\\ \mid\\ \mathrm{CO.OH}\end{array}\right) + \mathrm{H^2O} = \begin{array}{l}\mathrm{CH^2.\,OH}\\ \mid\\ \mathrm{CO.\,OH}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{CO.\,OH}\\ \mid\\ \mathrm{CO.\,OH}\end{array}$$

A. glycolique. A. glyoxylique. A. oxalique.

Cette transformation est analogue à celle des aldéhydes proprement dites sous l'influence de l'hydrate de calcium.

IV. Aldéhydes-acides phénols et leurs éthers.

1. *Acide aldéhydosalicylique ou aldéhydoxybenzoïque*

$$\mathrm{C^6H^3(OH)} <\begin{array}{l}\mathrm{COH}\\ \mathrm{CO.OH}\end{array}$$

On obtient deux isomères par le mode général de synthèse des acides aldéhydiques, c'est-à-dire en traitant l'aldéhyde salicylique en solution alcaline par le chloroforme. Il se forme les 2 acides α (1 : 2 : 3) et β (1 : 2 : 5) (CO. OH = 1 ; OH = 2).

Le troisième isomère γ (1 : 3 : 4) s'obtient en traitant de la même manière l'acide paraoxybenzoïque.

Ces 3 acides sont cristallisés, solubles dans l'alcool et l'éther. Leur solubilité dans l'eau n'est pas la même , ils donnent avec le perchlorure de fer une coloration rouge de nuance variable.

2. *Acide aldéhydovanillique* (ou aldéhydométhylprotocatéchique). — Ce composé est acide, aldéhyde, phénol et éther. Il se forme en même temps que la vanilline par l'action du chlorofome sur l'acide vanillique en solution alcaline.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}O.\,CH^3\\ OH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Acide vanillique.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\ OH\\ COH\end{array}\right.$$

Vanilline.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\ OH\\ COH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Acide aldéhydo-vanillique.

Fines aiguilles soyeuses, fusibles à 221°.

L'acide aldéhydo-vanillique peut être considéré comme l'éther méthylique d'un acide-aldéhyde diphénol : *l'acide noropianique,* dont l'éther diméthylique est *l'acide opianique*.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\ OH\\ COH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Acide noropianique.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\ O.\,CH^3\\ COH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Acide méthylnoropianique ou aldéhydo-vanillique.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O.\,CH^3\\ O.\,CH^3\\ COH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Acide opianique.

Oxydé dans sa partie aldéhyde, l'acide opianique fournit un diacide, l'acide hémipinique ; et par hydrogénation un alcool-acide qui n'a pas encore été isolé, mais dont on connaît l'anhydride : c'est la méconine.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O.\,CH^3\\ O.\,CH^3\\ CO.\,OH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Acide hémipinique.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O.\,CH^3\\ O.\,CH^3\\ CH^2.\,OH\\ CO.\,OH\end{array}\right.$$

Alcool inconnu.

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O.\,CH^3\\ O.\,CH^3\\ CH^2\\ CO\end{array}\right. > O$$

Méconine.

ACÉTONES

L'étude des aldéhydes serait incomplète, si elle n'était suivie de celle des acétones. Nous avons déjà indiqué, en nous plaçant à un point de vue entièrement théorique, les relations qui unissent les acétones aux aldéhydes, si l'on considère ces deux classes de composés comme les anhydrides de glycols inconnus renfermant deux oxhydryles attachés au même carbone. De même que pour les aldéhydes, cette manière de voir explique l'existence d'un grand nombre de dérivés des acétones.

M. Chancel, le premier, se basant sur leur formation dans la distillation sèche des sels de chaux des acides monobasiques, a fait voir les relations que présentaient les acétones avec les aldéhydes, qui prennent naissance dans les mêmes réactions.

Posant ce principe, que dans les réactions pyrogénées il se forme des produits de réduction, considérant que les aldéhydes et les acétones régénèrent le même acide, M. Chancel admet que chaque acétone renferme l'aldéhyde de l'acide qui lui a donné naissance, combinée à l'hydrocarbure simple de la série immédiatement antérieure (en nommant hydrocarbure simple les hydrocarbures de la série C^nH^{2n}).

Dans la distillation sèche du sel neutre de l'acide monobasique, deux cas peuvent se présenter : ou bien la réduction est complète, et l'hydrocarbure de la série inférieure prend naissance ; ou bien la réduction est

incomplète, deux molécules interviennent, et il se forme l'acétone par la réaction de l'hydrocarbure sur le radical acide.

Cette hypothèse est confirmée par les expériences de M. Berthelot, qui ont montré la formation d'un grand nombre d'hydrocarbures dans ces distillations sèches.

Lorsqu'on distille un mélange intime d'un sel de calcium quelconque avec du formiate de calcium, on obtient l'aldéhyde correspondant à l'acide du sel employé (Piria). Vient-on à substituer au formiate un autre sel de chaux, par exemple l'acétate, on obtient une acétone qui ne diffère de l'aldéhyde précédente que par la substitution de CH^3 à l'atome d'hydrogéne de la caractéristique aldéhyde.

$$(C^2H^3O^2)\ Ca\ (CHO^2) = CO^3Ca + CH^3.\ CO.\ H$$

Formio-acétate de calcium. Aldéhyde.

$$(C^2H^3O^2)\ Ca\ (C^2H^3O^2) = CO^3Ca + CH^3.\ CO.\ CH^3$$

Acétate neutre de calcium. Acétone.

Un grand nombre de synthèses viennent confirmer cette constitution des acétones, et montrent que le radical alcool s'unit au radical acide; nous en décrirons quelques-unes en parlant de leurs modes de préparation.

Il en est de même de leur manière d'être vis-à-vis des agents de réaction un peu énergiques ; ainsi l'on sait que par oxydation les acétones se dédoublent et donnent deux acides monobasiques identiques ou différents, qui proviennent de la séparation des deux radicaux.

Suivant les points de vue auxquels on s'est placé pour exprimer leur constitution, les acétones ont reçu des noms différents. M. Chancel leur a donné le nom de l'acide terminé en *one;* ainsi, acétone, butyrone, valérone, etc. Plus tard M. Williamson, ayant obtenu des acétones mixtes, les considéra comme deux radicaux, l'un acide, l'autre alcoolique, unis par le carbonyle, et forma leur nom par la combinaison de ceux des radicaux : ainsi $CH^3—CO—C^2H^5$ reçut le nom d'éthyl-acétyle ; mais on pourrait tout aussi bien l'appeler méthyl-propionyle.

Pour éviter toute confusion et indiquer cependant la nature des deux

radicaux qui sont unis à la caractéristique, on énonce leur nom, que l'on fait suivre du mot *acétone;* ainsi l'exemple très-simple que nous avons choisi sera la méthyl-éthyl-acétone.

Enfin, réservant le mot *acétone* au composé primitif fourni par la distillation de l'acétate de calcium, on remplace quelquefois la désignagnation d'acétone par celle de carbonyle : $CH^3 — CO — C^2H^5$ est le méthyl-éthyl-carbonyle.

Notons que les chimistes allemands leur donnent le nom générique de kétone, qu'ils font précéder, pour chaque espèce, des noms des deux radicaux hydrocarbonés.

De même que pour les autres fonctions, on a déterminé ce que l'on nomme la caractéristique des acétones : le groupement $\overset{|}{\underset{|}{CO}}$ se retrouve dans toutes les acétones, et ce mode de représentation permet d'interpréter facilement les réactions que présentent tous ces composés.

Ceux qui renferment une fois la caractéristique $(CO)''$ sont les acétones proprement dites ; ceux qui la renferment deux fois sont les diacétones.

Enfin, il est des composés qui, outre la fonction acétone, peuvent remplir d'autres fonctions, ce sont les acétones à fonctions mixtes.

Nous aurons l'occasion de montrer les relations que présentent les acétones avec les aldéhydes, en étudiant l'action des réactifs. Nous rappellerons seulement la transformation en alcool par l'hydrogène naissant, les combinaisons avec les bisulfites alcalins, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, la formation d'acide acétonique dans des conditions analogues à celles qui fournissent l'acide formobenzoylique, en partant de l'aldéhyde benzoïque, etc.

Ainsi que nous l'avons fait pour les aldéhydes, nous diviserons l'étude des acétones en deux parties.

Dans la première, nous indiquerons quelques modes généraux de préparation des acétones, nous donnerons le tableau des acétones connues, et nous étudierons l'action des réactifs, en suivant la marche employée pour les aldéhydes. Un chapitre sera consacré aux diacétones.

La deuxième partie comprendra l'étude des composés acétoniques qui remplissent plusieurs fonctions organiques : acétones-alcool, acétones-éther, acides acétoniques, etc.

Les acétones dérivées des alcools secondaires monoatomiques sont seules bien connues.

1RE PARTIE

ACÉTONES CORRESPONDANT AUX ALCOOLS SECONDAIRES MONOATOMIQUES

CHAPITRE I

MODES DE PRÉPARATION DES ACÉTONES

1° *Distillation sèche des sels des acides monoatomiques.* — Ce procédé a déjà été indiqué pour les sels de chaux, mais on peut employer un grand nombre de sels, en général ceux dont les oxydes sont irréductibles par la chaleur.

Derosnes frères découvrirent l'acétone (qu'ils nommèrent éther pyroacétique ou oléoacétique) parmi les produits de la distillation sèche de l'acétate de cuivre. — Lasson et Monnet indiquèrent que la distillation des acétates de plomb ou de zinc fournit plus de « liqueur spiritueuse ». Chenevix distilla un grand nombre d'acétates et reconnut que l' « éther pyroacétique » formé était absolument le même, quel que fût le sel employé.

Si aux acétates on substitue les autres sels des acides monobasiques, butyrates, valérates, benzoates, etc., on obtient les acétones correspondantes, 2 molécules interviennent dans la réaction, et il y a formation d'un carbonate.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O \\ CO.O \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \!\!\begin{matrix} \\ \\ > Ca \\ \\ \\ \end{matrix} = CO < {}^{O}_{O} > Ca + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Acétate de calcium. Diméthyl-acétone.

Si l'on mélange intimement, en proportions équivalentes, les sels de chaux de deux acides différents, il se forme une acétone mixte :

$$(CH^3.CO^2)^2Ca + (C^2H^5.CO^2)^2Ca = 2\,CO^3Ca + 2\,(CH^3 - CO - C^2H^5).$$

Acétate de calcium. Propionate de calcium. Méthyl-éthyl-acétone.

La distillation sèche des sels de chaux ne fournit pas l'acétone pure, il se forme *toujours* des hydrocarbures, les uns gazeux qui se dégagent, les autres liquides qui restent mélangés au produit. M. Chancel a montré qu'il se formait dans un grand nombre de cas un peu d'aldéhyde.

Dans la distillation des acétates, M. Kane a obtenu, en outre, un produit liquide, incolore, de consistance oléagineuse, qu'il a nommé Dumasine et que M. Fittig considère comme isomère avec l'oxyde de mésityle. Enfin, ce dernier chimiste a observé la formation d'une petite quantité d'acétones mixtes, qui distillent en même temps.

2° *Oxydation des alcools secondaires.* — M. Friedel, après avoir préparé les alcools secondaires par hydrogénation des acétones, a réussi à reproduire la réaction inverse et a pu préparer les acétones par l'oxydation ménagée des alcools secondaires.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > CH.OH + O = H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > CO$$

Alcool iso-amylique. Méthyl-propylacétone.

Ce procédé est devenu général depuis que MM. Vagner, Saytzeff et Kannonikoff ont réussi à préparer les alcools secondaires en faisant réagir les iodures alcooliques sur le formiate d'éthyle, en présence du zinc grenaillé et du zinc-sodium en poudre. — Ils ont ainsi obtenu le diéthyl-carbinol et l'alcool butylique secondaire qui, par oxydation, se sont transformés en diéthyl-carbonyle ($C^2H^5.CO.C^2H^5$) et méthyl-éthyl-carbonyle ($CH^3.CO.C^2H^5$).

3° Les acétones se forment synthétiquement par la fixation de l'oxyde de carbone sur les composés organo-métalliques de potassium ou de sodium (Wanklyn).

$$2\,(C^2H^5.Na) + CO = C^2H^5 - CO - C^2H^5 + Na^2$$

Sodium-éthyle. Diéthyl-acétone.

4° Les composés organo-métalliques du zinc réagissant sur les chlorures d'acides donnent aussi naissance aux acétones (Freund et Pebal).

$$2\left(\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix} > CO\right) + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > Zn = ZnCl^2 + 2\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} > CO\right)$$

Chlorure d'acétyle. Zinc-méthyle. Diméthyl-acétone.

On peut aussi préparer les acétones mixtes :

$$2\,(C^3H^7 - CO - Cl) + (C^2H^5)^2Zn = ZnCl^2 + 2(C^3H^7 - CO - C^2H^5)$$

Chlorure de butyryle. Zinc-éthyle. Éthyl-propyl-acétone.

M. Butlerow a remarqué, que si on laisse quelque temps en contact l'acétone formée avec un excès de zinc-éthyle, il y a combinaison des deux corps, car si l'on traite ultérieurement par l'eau, on obtient non plus une acétone, mais bien un alcool tertiaire. Ce chimiste admet l'existence du corps $C^3H^7 - C\left\{\begin{matrix}O.\,Zn - C^2H^5,\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ qui au contact de l'eau se décompose d'après la formule :

$$C^3H^7 - C\left\{\begin{matrix}O.\,ZnC^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 2\,H^2O = C^3H^7 - C\left\{\begin{matrix}OH\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + ZnO^2H^2 + C^2H^6$$

Propyl-diéthyl-carbinol.

M. Pawloff a montré, en effet, que l'acétone se produit lorsque le chlorure d'acide est en excès, et que inversement l'alcool tertiaire prend naissance lorsque le composé organo-métallique est en excès.

5° Un autre procédé a permis de préparer les acétones aromatiques en partant de l'oxychlorure de carbone ou des chlorures d'acides.

MM. Friedel et Crafts font réagir ces composés sur les hydrocarbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium. Il se forme probablement une combinaison organo-métallique avec l'hydrocarbure, et cette combinaison agit ensuite sur les chlorures d'acides.

L'oxychlorure de carbone donne les acétones ordinaires, les chlorures d'acides donnent des acétones mixtes :

$$Cl - CO - Cl + 2C^6H^6 = C^6H^5 - CO - C^6H^5 + 2HCl$$
$$CH^3 - CO - Cl + C^6H^6 = CH^3 - CO - C^6H^5 + HCl$$

L'anhydride acétique réagit dans les mêmes conditions sur les hydrocarbures :

$$\begin{matrix} CH^3.CO \\ CH^3.CO \end{matrix} > O + C^6H^6 = C^6H^5.CO.CH^3 + CH^3.CO^2H$$

Méthyl-phényl-carbonyle.

L'anhydride phtalique fournit des acides acétoniques :

$$C^6H^4(CO)^2O + C^6H^6 = C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H$$

Acide β benzoïl-benzoïque.

6° M. G. de Becchi (1) propose l'emploi des iodures alcooliques et des chlorures d'acides en présence du sodium. Pour préparer la propiophénone, il dissout dans l'éther de l'iodure d'éthyle et du chlorure de benzoïle. La solution étant refroidie, il ajoute du sodium. L'action n'est pas immédiate, mais elle est terminée après 48 heures. Il se forme un dépôt abondant d'iodure et de chlorure de sodium, et il se sépare un liquide huileux que l'on rectifie entre 205-210°.

$$C^2H^5I + C^7H^5O.Cl + Na^2 = NaCl + NaI + C^2H^5.CO.C^6H^5$$

Iodure d'éthyle. — Chlorure de benzoïle. — Éthyl-benzyl-acétone (propiophénone).

7° Un procédé que l'on n'a pu encore appliquer qu'aux acétones aromatiques, consiste à chauffer les acides avec la benzine, en présence d'anhydride phosphorique.

MM. Collaritz et Merz ont obtenu avec l'acide benzoïque et la benzine en tubes scellés à 180-200°, la benzophénone, le tolyle-phénylecarbonyle et les naphtyles-phényles-carbonyles isomériques.

$$C^6H^5.COOH + C^6H^6 = C^6H^5-CO-C^6H^5 + OH^2$$

Acide benzoïque. — Benzophénone.

(1) *Bull. de la Soc. chim.* 1880.

TABLEAU DES PRINCIPALES ACÉTONES CONNUES

I. ACÉTONES DE LA SÉRIE GRASSE.

		Points d'ébullition.
Diméthyl-acétone (acétone ordinaire)	$C^3H^6O = CH^3 - CO - CH^3$	56°
Méthyl-éthyl-acétone	$C^4H^8O = CH^3 - CO - C^2H^5$	81°
Méthyl-propyl-acétone	$C^5H^{10}O = CH^3-CO-CH^2-CH^2-CH^3$	101°
Méthyl-isopropyl-acétone	$C^5H^{10}O = CH^3 - CO - CH(CH^3)^2$	93°
Diéthyl-acétone (propione)	$C^5H^{10}O = C^2H^5 - CO - C^2H^5$	102°
Méthyl-butyl-acétone	$C^6H^{12}O = CH^3 - CO - C^4H^9$	127°
Méthyl-isobutyl-acétone	$C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH(CH^3)^2 \end{matrix}$	114°
Méthyl-pseudobutyl-acétone	$C^6H^{12}O^6 = (CH^3)^3 \equiv C - CO - CH^3$	206°
Ethyl-propyl-acétone	$C^6H^{12}O^6 = C^2H^5 - CO - C^3H^7$	123°
Méthyl-amyl-acétone	$C^7H^{14}O = CH^3 - CO - C^5H^{11}$	144°
Méthyl-isoamyl-acétone	$C^7H^{14}O = CH^3 - CO - CH(C^2H^5)^2$	138°
Méthyl-pseudo-amyl-acétone	$C^7H^{14}O = \begin{matrix} C^2H^5 \\ (CH^3)^2 \end{matrix} \geqslant C - CO - CH^3$	132°
Ethyl-pseudobutyl-acétone	$C^7H^{14}O = (CH^3)^3 \equiv C - CO - C^2H^5$	126°
Dipropyl-acétone (butyrone)	$C^7H^{14}O = C^3H^7 - CO - C^3H^7$	144°
Diisopropyl-acétone	$C^7H^{14}O = (CH^3)^2-CH-CO-CH-(CH^3)^2$	125°
Méthyl-hexyl-acétone	$C^8H^{16}O = CH^3 - CO - C^6H^{13}$	171°
Diisobutyl-acétone (valérone)	$(CH^3)^2-CH-CH^2-CO-CH^2-CH(CH^3)^2$	265°
Diamyl-acétone (caprone)	$C^{11}H^{22}O = C^5H^{11} - CO - C^5H^{11}$	165°
Méthyl-nonyl-acétone	$C^{11}H^{22}O = CH^3 - CO - C^9H^{19}$	225°
		Points de fusion.
Dihexyl-acétone	$C^{13}H^{26}O = C^6H^{13} - CO - C^6H^{13}$	30°5
Dioctyl-acétone (pélargone)	$C^{17}H^{34}O = C^8H^{17} - CO - C^8H^{17}$	»
Di-nonyl-acétone	$C^{19}H^{38}O = C^9H^{19} - CO - C^9H^{19}$	58°
Diundécyl-acétone (laurone)	$C^{23}H^{46}O = C^{11}H^{23} - CO - C^{11}H^{23}$	66°
Dipentadécyl-acétone (palmitone)	$C^{31}H^{62}O = C^{15}H^{31} - CO - C^{15}H^{31}$	84°
Diheptadécyl-acétone (stéarone)	$C^{35}H^{70}O = C^{17}H^{35} - CO - C^{17}H^{35}$	88°

II. ACÉTONES RENFERMANT UN RADICAL DE LA SÉRIE GRASSE ET UN RADICAL DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

		Points d'ébullition.
Méthyl-phényl-acétone (**acétophénone**)..	$C^8H^8O = CH^3 - CO - C^6H^5$	109°
Éthyl-phényl-acétone (**propiophénone**)..	$C^9H^{10}O = C^2H^5 - CO - C^6H^5$	208°
Méthyl-benzyl-phénone.............	$C^9H^{10}O = C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^3$	215°
Phényl-propyl-acétone.............	$C^{10}H^{12}O = C^6H^5 - CO - C^3H^7$	221°
Phényl-isopropyl-acétone...........	» $= C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)^2$	209-217°
Benzyl-éthyl-acétone...............	» $= C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^2H^5$	225°
Phényl-isobutyl-acétone............	$C^{11}H^{14}O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2$	225°

III. ACÉTONES AROMATIQUES.

		Points de fusion.
Diphényl-acétone (benzophénone).........	$C^6H^5 - CO - C^6H^5$	48°
Phényl-tolyl-acétone (métyl-benzophénone).	$C^6H^5 - CO - C^6H^4 - CH^3$	55°
Phényl-benzyl-acétone (désoxybenzoïne)...	$C^6H^5 - CO - CH^2 - C^6H^5$	55°
Ditolyl-acétone	$C^{15}H^{14}O = (CH^3 - C^6H^4)^2CO$	95°
Dibenzyl-acétone.........................	$C^{15}H^{14}O = (C^6H^5\text{-}CH^2)^2CO$	30°
Cymylphényl-acétone....................	$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix}$	bout à 340°
Diphénylène acétone *(Acétone non saturée)*..	$\begin{matrix} C^6H^4 \\ \vert \\ C^6H^4 \end{matrix} > CO$	fond à 84°

Série de la naphtaline.

			Points de fusion.
Dinaphtyl-acétone..................	$C^{10}H^7 - CO - C^{10}H^7$	var. α	135°
		» β	125°5
		» γ	164°5
Naphtyl-phényl-acétone..............	$C^{10}H^7 - CO - C^6H^5$	var. α	75°5
		» β	82°

CHAPITRE II

DÉRIVÉS DES ACÉTONES

1° Action de l'hydrogène naissant sur les acétones.

L'hydrogène naissant se fixe directement sur les acétones et les convertit en alcools secondaires (Friedel).

Cette réaction est analogue à la transformation des aldéhydes en alcools primaires, et permet de considérer les acétones comme les aldéhydes des alcools secondaires.

$$\underset{\text{Acétone.}}{CH^3 - CO - CH^3} + H^2 = \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{CH^3 - CH(OH) - CH^3}$$

En même temps il se passe une deuxième réaction, deux molécules d'acétone s'unissent en fixant seulement 2 atomes d'hydrogène, et donnent naissance à un composé qui agit comme glycol tertiaire.

L'acétone fournit ainsi la pinakone :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C(OH) - (OH)C < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

La benzophénone se transforme aussi en benzo-pinakone (Linnemann) par l'action de l'hydrogène naissant dégagé du zinc et de l'acide sulfurique. Cependant elle fixe dans certains cas 2 atomes d'hydrogène et fournit un alcool secondaire que l'on nomme benzhydrol :

$$C^6H^5 - CH(OH) - C^6H^5.$$

Si l'on emploie le sodium, la réaction est extrêmement vive et l'on obtient avec l'acétone ordinaire un composé cristallisé : l'hydrate de pinakone, et un produit huileux, la phorone, produit de condensation de l'acétone avec perte d'eau.

2° Produits d'oxydation des acétones.

Les acétones ne sont pas susceptibles de donner par oxydation un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Elles se dédoublent toujours en deux acides monoatomiques. Cette réaction les différencie nettement des aldéhydes et constitue leur principal caractère.

Le dédoublement de la molécule se fait suivant une loi qui a été établie par M. Popoff : le groupe carbonyle reste toujours uni au groupe alcoolique le moins riche en carbone ; l'autre groupe plus complexe s'oxyde à son tour et donne l'acide correspondant.

$$CH^3 - CO - CH^3 + O^3 = CH^3.COOH + CHO.OH$$

Diméthyl-acétone. A. acétique. A. formique.

$$CH^3 - CO - C^5H^{11} + O^3 = CH^3.COOH + C^5H^{10}O^2$$

Méthyl-amyl-acétone. A. valérique.

Les alcalis en fusion dédoublent les acétones en acide et hydrocarbure : la benzophénone donne la benzine et un benzoate.

$$C^6H^5.CO.C^6H^5 + KOH = C^6H^6 + C^6H^5.COOK.$$

3° Action du chlore sur les acétones.

Le chlore agissant sur les acétones donne des dérivés chlorés ; il se substitue à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure. Ces dérivés ne sont bien connus que pour l'acétone ordinaire.

On connaît toute la série des acétones chlorées. Les premières s'obtiennent par l'action du chlore sur l'acétone ; pour les plus chlorées, on emploie un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Stœdeler a obtenu l'acétone quintichlorée C^3HCl^5O.

Enfin l'hexachloracétone se forme par l'action du chlore sur une solution aqueuse d'acide citrique exposée à la lumière solaire : C^3Cl^6O. — C'est un liquide huileux, d'une odeur irritante, qui forme avec l'eau un hydrate : $C^3Cl^6O + H^2O$.

Les dérivés chlorés ont permis de préparer un grand nombre d'autres dérivés des acétones. Ainsi la monochloracétone $CH^3 - CO - CH^2Cl$ réagit sur l'acétate de potassium et forme l'éther acétique d'une acétone-alcool $CH^3 - CO - CH^2 (C^2H^3O^2)$.

M. Riche a préparé la monochloracétone en électrolysant un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique aqueux.

C'est un liquide huileux, qui répand des vapeurs très-irritantes. L'oxyde d'argent humide donne un mélange d'acides glycolique, acétique et formique.

Elle est isomérique avec l'épichlorhydrine :

$$\begin{array}{c} O'' \\ / \ \backslash \\ H^2C - CH - CH^2.\ Cl \end{array}$$

Les dichloracétones présentent 2 isomères : la dichloracétone dissymétrique $CH^3 - CO - CHCl^2$, que l'on prépare en saturant l'acétone par un courant de chlore, et la dichloracétone symétrique $CH^2Cl - CO - CH^2Cl$, qui a été obtenue par l'oxydation de la dichlorhydrine symétrique $CH^2Cl - CHOH - CH^2Cl$.

La trichloracétone se produit lorsqu'on dirige un courant de chlore dans l'esprit de bois commercial qui renferme de l'acétone. — Elle est instable et se décompose par la distillation. L'action prolongée du chlore la transforme en tétrachloracétone, liquide huileux, qui attire vivement l'humidité de l'air et donne un hydrate cristallisé $C^3H^2Cl^4O + 4H^2O$ (Bouis).

La pentachloracétone se produit par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse sur un grand nombre de matières organiques : acides quinique, citrique, gallique, catéchique; quinone, albumine, indigo, etc.

C'est un liquide incolore, d'une odeur rappelant celle du chloral. Elle forme un hydrate renfermant $C^3HCl^5O + 4H^2O$.

La potasse alcoolique la dédouble en acide dichloracétique et chloroforme :

$$CHCl^2.\ CO.\ CCl^3 + H^2O = CCl^3H + \underset{\text{A. dichloracétique.}}{CHCl^2.\ CO.\ OH}$$

A son tour, le chloroforme se dédouble en chlorure et formiate de potassium, qui sont les derniers termes de la décomposition (Stœdeler).

Le chlore, en présence des alcalis, ou les hypochlorites transforment l'acétone ordinaire en chloroforme.

4° Action du perchlorure de phosphore sur les acétones.

La réaction est identique à celle qui a lieu avec les aldéhydes : le perchlorure cède deux atomes de chlore au carbonyle et lui enlève son oxygène. Il se forme ainsi un hydrocarbure dichloré, renfermant les deux atomes de chlore unis au même carbone (Friedel).

$$CH^3 - CO - CH^3 + PCl^5 = CH^3 - C.Cl^2 - CH^3 + POCl^3.$$

Méthyl-chloracétol.

Traité par la potasse alcoolique, ce composé ne donne pas le glycol correspondant, mais perd les éléments de l'acide chlorhydrique et fournit le dérivé chloré de l'hydrocarbure correspondant dans la série C^nH^{2n}.

$$CH^3 - CCl^2 - CH^3 + 2\,KOH = KCl + H^2O + CH^2 = CCl - CH^3$$

Propylène chloré.

La réaction du perchlorure de phosphore sur les acétones est générale.

5° Action du brome et de l'iode.

Dérivés bromés. — L'action du brome n'a été étudiée qu'avec l'acétone ordinaire et la benzophénone.

Avec l'acétone ordinaire, il paraît d'abord y avoir fixation de Br^2, mais ce composé $C^3H^6OBr^2$ très-instable dégage de l'acide bromhydrique et donne l'épibromhydrine C^3H^5BrO et l'acroleïne C^3H^4O (Linnemann).

M. Sokolowski a réussi à préparer ce produit d'addition en ajoutant du brome à une solution aqueuse d'acétone refroidie.

Mulder décrit cependant les acétones mono et dibromés formées par

l'action du brome sur un grand excès d'acétone. M. Emmerling les a préparées en ajoutant la quantité exactement nécessaire de brome à l'acétone en solution dans le sulfure de carbone.

M. Riche a préparé la monobromacétone par l'électrolyse d'un mélange d'acide bromhydrique et d'acétone.

La benzophénone n'est pas attaquée à froid, mais à chaud en tubes scellés, elle double sa molécule et donne un dérivé bromé dans lequel 5 atomes d'hydrogène sont remplacés par 5 atomes de brome. — $C^{26}H^{15}Br^{5}O$ est un composé cristallisé (Linnemann).

Le perbromure de phosphore agit comme le perchlorure et donne le méthylbromacétol $CH^{3} — CBr^{2} — CH^{3}$, isomérique avec le bromure de propylène $CH^{2}Br — CHBr — CH^{3}$.

L'action de l'iode n'a pas été étudiée d'une manière nette.

L'iodacétone paraît se former en petite quantité par l'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'acide iodhydrique en solution aqueuse.

L'acide iodhydrique gazeux agissant sur l'acétone refroidie à 0° la transforme en iodure d'isopropyle (Silva).

A chaud, ce réactif transforme les acétones en hydrocarbures correspondants, suivant la règle générale établie par les expériences de M. Berthelot.

6° Combinaisons des acétones avec les bisulfites alcalins.

Cette réaction des acétones n'est pas générale comme celle des aldéhydes.

On a remarqué que celles qui s'unissent le plus facilement renferment le groupe méthylique.

Ces composés sont cristallisés, leur constitution est probablement analogue à celle des combinaisons aldéhydiques.

$$\begin{matrix} CH^{3} \\ CH^{3} \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ SO^{2}.\ ONa \end{matrix}$$

Combinaison d'acétone et de sulfite de sodium.

Ils régénèrent l'acétone et le bisulfite alcalin par l'action des alcalis ou des carbonates alcalins.

Lorsqu'on ajoute de l'acétone à une solution alcoolique de bisulfite-ammoniaque, il y a dégagement de chaleur, et il se forme un précipité de paillettes cristallines de bisulfite-acétone ammoniaque. Ce composé se décompose peu à peu à froid, en dégageant l'odeur d'acétone et d'acide sulfureux.

7° Action de l'ammoniaque sur les acétones.

L'ammoniaque agissant sur l'acétone ordinaire produit une série de bases qui ont été étudiées par Heintz, Sokoloff et Latschinoff : il se forme, en outre, une base diamine tertiaire, l'acétonine.

Acétonine. — Une solution éthérée d'acétone saturée d'ammoniaque laisse par évaporation des dissolvants un liquide sirupeux qui se décompose spontanément, dégage de l'ammoniaque et se transforme en une base, l'acétonine $C^9H^{18}Az^2$, qui présente avec l'acétone les mêmes relations que l'amarine avec l'hydrure de benzoïle (Stœdeler).

D'après des recherches plus récentes de Heintz, ce produit ne serait autre que la diacétonamine impure.

Les bases obtenues avec l'acétone ordinaire ont été nommées acétonamines. Elles se produisent par l'union de l'ammoniaque à l'acétone avec élimination d'eau.

Heintz fait arriver un courant de gaz ammoniac à la surface de l'acétone maintenue en ébullition. Il se forme la *diacétonamine.*

$$2C^3H^6O + AzH^3 = H^2O + C^6H^{13}AzO$$

Diacétonamine.

L'acétone saturée d'ammoniaque et chauffée en tubes scellés donne la *triacétonamine :*

$$3C^3H^6O + AzH^3 = 2H^2O + C^9H^{17}AzO$$

Dans cette expérience, il se forme quelquefois une autre base, la *déhydrotriacétonamine* $C^9H^{15}Az$, qui dérive de la précédente par perte d'une

molécule d'eau. Elle ne renferme pas d'oxygène et est la plus stable des trois.

L'acide chlorhydrique concentré réagit sur la triacétonamine et donne à 125° un produit plus condensé avec perte d'eau. Heintz a obtenu par ce procédé la déhydropentacétonamine $C^{15}H^{23}Az$.

Elles dérivent toutes des produits de deshydration de l'acétone : ainsi la diacétonamine dérive de l'oxyde de mésityle, la triacétonamine de la phorone, et la déhydrotriacétonamine du déhydromésitylène.

Les deux premières remplissent les fonctions d'amines et d'acétones ; la dernière est simplement amine.

Les acétonamines sont des bases puissantes Elles donnent toutes des sels parfaitement définis ; par l'acide azoteux elles remplacent AzH^2 par OH en donnant naissance à un alcool tertiaire.

$$CH^3-CO-CH^2-C(CH^3)^2-AzH^2 \quad CH^3-CO-CH^2-C(CH^3)^2-OH$$

Diacétonamine. (Alcool tertiaire.)

Comme acétones, les deux premières fixent deux atomes d'hydrogène et donnent des amines alcool secondaire que Heintz nomme acétonalcamines. La diacétonamine donne l'amine alcool secondaire :

$$CH^3-CH(OH)-CH^2-C(CH^3)^2-AzH^2.$$

Tous ces dérivés ammoniacaux des acétones se décomposent facilement par la chaleur. Ils sont très-instables, s'oxydent aisément au contact de l'air et se résinifient.

L'aniline ne se combine pas avec les acétones, ce qui les distingue des aldéhydes. Elle agit cependant sur leurs chlorures et donne des amines non oxygénées.

Les ammoniaques composées se combinent aussi aux acétones. — H. Gœtschmann a essayé l'action de la méthylamine et la diméthylamine dans le but d'obtenir des bases acétoniques analogues à celles de Heintz.

Il fait arriver des vapeurs de diméthylamine dans l'acétone pure, laisse quelque temps en contact, sature par l'acide chlorhydrique et précipite par le chlorure de platine. Il se forme deux chloroplatinates :

celui de diméthylamine provenant d'un excès de réactif, et un autre qui correspond à un chloroplatinate double de diméthylamine, et de diméthyldiacétonamine : $\left.\begin{matrix} C^8H^{17}AzO.\ HCl \\ C^2H^7Az.\ HCl \end{matrix}\right\} PtCl^4$. Ce sel ne peut être dédoublé par cristallisation, mais il est décomposé par l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de diméthyldiacétonamine a servi à isoler la base et à préparer d'autres sels. Elle a pour formule :

$$CH^3 - CO - CH^2 - C(CH^3)^2 - Az(CH^3)^2.$$

La méthylamine a donné par le même procédé le chloroplatinate de méthyldiacétonamine $(C^7H^{15}AzO.\ HCl)^2\ PtCl^4$.

8° Action de l'hydrogène sulfuré et dérivés sulfurés.

L'action de l'hydrogène sulfuré est peu connue ; le sulfhydrate d'ammoniaque donne un composé cristallisé, que Stœdeler nomme thiacétonamine, et qu'il formule $C^9H^{18}AzS^2$.

Zeise avait obtenu, par l'action de l'ammoniaque et du soufre, l'akcéthine qui serait identique avec le composé précédent. Le sulfure de carbone et l'ammoniaque donnent des cristaux jaunes, de composition douteuse, et qui serait, d'après Stœdeler, un sulfhydrate de carbothiacétonine $C^{10}H^{10}Az^2S^2.SH$.

La dichloracétone traitée par le sulfhydrate de potassium se transforme en un composé sulfuré C^3H^4SO, assez peu stable.

Wislicenus a obtenu le sulfure $C^6H^{12}S^2$, qu'il nomme duplosulfacétone, par l'action du trisulfure de phosphore.

On ne peut rien dire de général sur les dérivés sulfurés des acétones, qui ont été peu étudiés.

9° Action de l'acide cyanhydrique sur les acétones.

a. Acide cyanhydrique. — Un mélange d'acide cyanhydrique et d'acétone devrait donner le composé $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C(OH) - CAz$; cependant

ce composé n'a pu être isolé. Pendant l'évaporation de ses solutions, 2 molécules perdent CAzH et donnent la cyanhydrine diacétonique (Tiemann et Friedlænder) :

$$\begin{array}{c} CH^3 - C(OH) - CH^3 \\ | \\ O \\ | \\ CH^3 - C(CAz) - CH^3 \end{array}$$

C'est un composé cristallisé, fusible à 135°, que l'acide chlorhydrique dédouble en acétone et acide oxy-isobutyrique (Urech).

Les acétones chlorées se combinent molécule à molécule : la monochloracétone mélangée avec l'acide cyanhydrique concentré, en présence de l'alcool, donne un liquide oléagineux de la formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2.Cl \end{array} > C < \begin{array}{c} OH \\ CAz \end{array}$$

que l'acide chlorhydrique décompose en ammoniaque et acide monochloracétonique.

La dichloracétone symétrique fournit par les mêmes réactions l'acide dichloro-acétonique que le cyanure de potassium transforme en dicyanhydrine. Cette dernière, chauffée avec l'acide chlorhydrique, a fourni l'acide citrique synthétique (Grimaux et Adam).

b. Acides cyanhydrique et chlorhydrique. — La présence de l'acide chlorhydrique étendu modifie la réaction. — Sous son influence, la cyanhydrine monoacétonique s'oxyde et se transforme en acide alcool tertiaire, l'acide acétonique :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ CH^3 \end{array} > C < \begin{array}{c} OH \\ COOH \end{array}$$

obtenu par Strecker en mélangeant l'acétone, l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique étendu.

$$C^3H^6O + CAzH + 2H^2O + HCl = ClAzH^4 + C^4H^8O^3.$$

La formation de ce composé est analogue à celle de l'acide formobenzoylique (aldéhydes). Il provient de la fixation d'un molécule d'acide cyanhydrique sur l'acétone, et transformation de CAz en CO^2H sous

l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'eau. Cet acide est solide, cristallisé en fines aiguilles, qui se subliment déjà à 50° et fondent à 79°.

Il est identique avec l'acide diméthoxalique de MM. Franckland et Duppa $C(CH^3)^2 . OH — COOH$; et l'acide oxyisobutyrique que M. Markownikoff a obtenu en faisant réagir le brome sur l'acide isobutyrique, et traitant l'acide bromé par un alcali.

Il ne faut pas confondre cet acide acétonique avec les vrais acides acétoniques qui remplissent la double fonction d'acide et d'acétone.

L'*acétophénone* $C^6H^5 — CO — CH^3$ donne identiquement une cyanhydrine $\begin{matrix} C^6H^5 — C(OH) — CH^3 \\ | \\ CAz \end{matrix}$ que l'acide chlorhydrique transforme en acide *atrolactique* $\begin{matrix} C^6H^5 — C(OH) — CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$

L'ammoniaque agissant sur le cyanhydrine donne une amine-acide, l'acide α amido-hydratropique (Tiemann et Kœhler).

La *diéthyl-acétone* se comporte comme les précédentes (Tiemann et Friedlander) et donne l'acide oxydiéthylacétique

$$\begin{matrix} C^2H^5 — C(OH) — C^2H^5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

ainsi que l'acide amidé correspondant.

Il est probable que l'action de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide chlorhydrique pourra être étendue à toutes les acétones, elle permettra de préparer synthétiquement les acides-alcool tertiaires.

Nous avons vu que la même réaction donnait avec les aldéhydes des acides alcool secondaires.

10° Action de l'acide azotique sur les acétones.

Les acétones grasses donnent, sous l'influence de l'acide azotique, des acides particuliers, isolés d'abord par M. Chancel, étudiés ensuite par MM. Kurtz et Schmidt. Dans cette réaction l'acide azotique provo-

que le dédoublement de l'acétone; le radical alcoolique détaché est transformé en acide et le carbonyle fixe le groupement AzO^2. Cette réaction paraît être générale : l'acétone ordinaire donne, quoique difficilement, l'acide méthylnitreux; la propione se transforme régulièrement en acide éthylnitreux le butyrone en a. propylnitreux, etc. Ces composés agissent comme acides, et donnent des sels bien cristallisés. M. Chancel, à la suite de nouvelles recherches, admet, au lieu du groupement AzO^2, deux groupes AzO unis au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène.

$$CH^3 - CH(O.\ AzO)^2$$

Acide éthyl-nitreux.

Cette constitution exprime mieux les réactions de ces acides nitrés : 1° décomposition de ces corps en acide monobasique et dégagement de bioxyde d'azote ; 2° transformation par l'hydrogène naissant en acide et hydroxylamine ; 3° dégagement d'azote par la décomposition du sel ammoniacal.

Avec les acétones mixtes, les résidus nitreux paraissent se fixer de préférence sur le radical alcoolique le plus riche en carbone; les aldéhydes aromatiques donnent simplement des dérivés nitrés provenant de la substitution de AzO^2 à un atome d'hydrogène du groupement benzine.

Les nitroso-acétones traités par l'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique) donnent une série de bases volatiles sans décomposition répondant à la formule $C^nH^{2n-4}Az^2$. MM. Meyer et Treadwell, qui les ont découvertes, les ont nommées *kétines*.

Ainsi la nitroso méthyl-acétone donne la diméthyl-kétine $C^8H^{12}Az^2$ bien cristallisée; la nitroso-éthyl-acétone se transforme en diéthyl-kétine $C^{10}H^{16}Az^2$. — Ces bases forment des hydrates et des sels bien définis et cristallisés.

11° Produits de condensation des acétones.

De même que les aldéhydes, les acétones peuvent donner, sous l'influence d'un grand nombre de réactifs, des produits de condensation avec élimination d'eau. Ces composés ne sont connus que pour l'acétone ordinaire.

L'acide sulfurique concentré, la chaux vive, le zinc éthyle (Beilstein et Rieth), l'acide chlorhydrique (Bœyer) réagissent sur l'acétone et donnent deux produits de condensation : la phorone et l'oxyde de mésityle. Ces deux produits peuvent être facilement séparés par la distillation fractionnée, la phorone bout à 196° et l'oxyde de mésityle à 130°. Si la déshydratation est complète, on obtient un hydrocarbure, le mésitylène.

Phorone $C^9H^{14}O$. — La phorone avait été obtenue par Laurent dans la distillation sèche du camphorate de calcium, de là ce nom.

M. Liès-Bodart l'a retrouvée dans la distillation du glucose avec la chaux ; cependant les produits pourraient n'être qu'isomères.

On l'obtient généralement sous forme d'un liquide jaunâtre ; M. Bœyer, en purifiant la phorone dérivée de l'acétone, a pu la faire cristalliser, elle est en gros prismes verdâtres. — La phorone a été considérée comme un acétone ; sa fonction chimique n'est pas encore bien déterminée. Elle est formée par la condensation de 3 molécules d'acétone avec perte de 2 molécules d'eau.

L'oxyde de mésityle (ainsi nommé par Kane, qui admettait dans l'acétone l'existence du radical C^3H^5, le mésityle) est un liquide d'une odeur de menthe, de la formule $C^6H^{10}O$, et provenant de la condensation de 2 molécules d'acétone avec perte d'une molécule d'eau.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C = CH - CO - CH^3.$$

Mésitylène. — Une molécule d'acétono perdant une molécule d'eau

devrait produire l'hydrocarbure C^3H^4 ; on n'obtient jamais qu'un polymère provenant de la condensation de 3 molécules, et qui appartient à la série aromatique ; c'est le mésitylène $C^6H^3(CH^3)^3$ ou triméthylbenzine.

On ne connaît pas de produits de condensation de l'acétone sans perte d'eau. Il est probable que le premier produit formé serait un acétone-alcool tertiaire, analogue à l'aldol, et qu'il aurait pour formule $\frac{CH^3}{CH^3} > C(OH) — CH^2 — CO — CH^3$ (Pinner). Perdant une molécule d'eau, il donne l'oxyde de mésityle.

12° Produits de condensation des aldéhydes et des acétones.

Les aldéhydes se combinent avec les acétones, lorsqu'on les met en présence d'un acide concentré qui détermine la formation d'une certaine quantité d'eau.

La combinaison s'effectue entre le groupe aldéhydique COH et les groupes méthyle des acétones. Il résulte en effet des expériences de MM. Claisen et Claparède, que l'acétone peut fixer deux molécules d'aldéhyde benzoïque, tandis que l'acétophénone n'en peut fixer qu'une seule.

Pour les préparer, on sature un mélange d'aldéhyde et d'acétone par l'acide chlorhydrique, la combinaison s'effectue après 24 h. On sépare alors par distillation fractionnée, ou bien on prépare un mélange d'acétone, d'aldéhyde et d'acide acétique cristallisable. Au bout de quelque temps il se dépose des cristaux qui constituent le produit de condensation.

Les aldéhydes grasses ont fourni peu de résultats, elles se résinifient et donnent le plus souvent des produits mal définis.

L'aldéhyde benzoïque donne des produits cristallisés bien définis. — Ainsi avec l'acétone ordinaire on obtient la dibenzylidène-acétone (cinnamone).

En ajoutant un peu de chlorure de zinc et fractionnant les produits obtenus, on peut isoler la monobenzylidène-acétone :

$$C^6H^5 . CH = CH - CO - CH^3$$

Avec l'acéto-phénone il se forme un seul produit, la benzylidène acétophénone (phénylcinnamone) $C^6H^5 - CH = CH - CO - C^6H^5$.

La réaction des aldéhydes et des acétones ne paraît pas générale.

CHAPITRE III

DIACÉTONES

On connaît quelques composés remplissant deux fois la fonction acétone ; ce sont le benzile et la dibenzoïlbenzine.

Benzile $C^6H^5 — CO — CO — C^6H^5$. — Le benzile a été obtenu par Laurent, dans l'oxydation de la benzoïne au moyen du chlore. On le prépare encore en chauffant plusieurs heures la benzoïne avec l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés (Zinin).

Le benzile est un corps jaunâtre, cristallisé en gros prismes fusibles à 90°.

Le perchlorure de phosphore agit sur un des groupes acétones et donne un dérivé chloré $C^6H^5 — CCl^2 — CO — C^6H^5$ ou chlorobenzile. En tubes scellés à 200°, la substitution est complète, et l'on obtient le tétrachlorure de tolane. — Le benzile présente, en outre, plusieurs propriétés des acétones.

Par hydrogénation il donne un glycol secondaire, l'hydrobenzoïne

$$\begin{array}{l} C^6H^5 — CH.OH \\ \quad\quad\quad | \\ C^6H^5 — CH.OH \end{array}$$

que l'on peut rapporter au glycol éthylénique dans lequel 2 hydrogènes seraient remplacés par 2 groupements C^6H^5 ; de même le benzile serait le dibenzyl-glyoxal.

Il se combine avec l'ammoniaque et donne plusieurs dérivés, qui ont été étudiés par Laurent.

Dibenzoylbenzine. $C^6H^5 — CO — C^6H^4 — CO — C^6H^5$. — Elle a été obtenue par l'oxydation de la dibenzylbenzine au moyen de l'acide chromique (Zincke).

On l'a aussi préparée par la méthode générale de MM. Friedel, Crafts et Ador, en chauffant le gaz chloroxy-carbonique avec la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

L'amalgame de sodium la transforme en alcool deux fois secondaire :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - CH.OH \\ C^6H^5 - CH.OH \end{matrix} > C^6H^4$$

Le perchlorure de phosphore donne le tétrachlorure correspondant: $C^{20}H^{14}Cl^4$.

2ᴱ PARTIE

ACÉTONES A FONCTIONS MIXTES

I. Acétones-alcools.

Les composés de cet ordre sont peu connus, nous décrirons rapidement le benzoïlcarbinol, la benzoïne et l'alcool diacétonique.

Ces composés traités par l'hydrogène naissant régénèrent les glycols qui leur correspondent.

Le *benzoïlcarbinol* $C^6H^5 - CO - CH^2.OH$ se rattache au glycol styrolénique (primaire-secondaire). Il a été découvert dans la réaction de l'ammoniaque en solution alcoolique sur le phénylchloracétyle $C^6H^5 - CO - CH^2Cl$ (Staedel). On l'a reproduit ultérieurement par oxydation du phényl-glycol $C^6H^5 - CH(OH) - CH^2.OH$ (Zincke).

Il s'unit aux bisulfites alcalins, et agit comme un réducteur énergique.

La *benzoïne* correspond au glycol deux fois secondaire, le glycol stylbénique qu'elle reproduit par l'action de l'hydrogène naissant. Elle est représentée par la formule $C^6H^5 - CO - CH(OH) - C^6H^5$. On a décrit l'éthyl et l'acétyl-benzoïne.

L'alcool diacétonique correspond à un glycol secondaire tertiaire. Heintz l'a obtenu dans l'action de l'acide azoteux sur la diacétonamine ; il se forme de l'oxyde de mésityle et en même temps une certaine quantité de ce composé alcoolique.

On peut le considérer comme du triméthyl-carbinol, dans lequel un

groupe méthyle est remplacé par le groupement $(CH^2 — CO — CH^3)'$ l'acétonyle.

$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
HO.\,C — CH^2 — CO — CH^3 \\
| \\
CH^3
\end{array}
$$

C'est un liquide incolore sirupeux. Traité par le sodium en solution éthérée, il donne une combinaison sodée, et en même temps celle d'un *glycol propylénique triméthylé.*

Acétone-phénol. — L'action du zinc sur un mélange de chlorure et de benzoate de phényle fournit un composé à la fois acétone et éther phénolyque, que les alcalis transforment en acétone phénol :

$$C^6H^5.\,CO.\,C^6H^4(OH).$$

II. Acides acétoniques.

On a donné ce nom à un groupe d'acides qui, outre la caractéristique CO. OH, renferment celle des acétones CO. Ils fournissent avec l'hydrogène naissant des acides alcools secondaires.

Ces corps sont généralement assez peu stables et perdent facilement de l'anhydride carbonique, se transformant ainsi en acétone de la série inférieure. Par oxydation ils se dédoublent, comme les acétones, en deux acides.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, ils donnent un acide alcool secondaire par fixation de 2 atomes d'hydrogène. — L'acide pyruvique donne l'acide lactique de fermentation ; l'acide mésoxalique donne l'acide tartronique, etc.

Principaux acides acétoniques.

Acide pyruvique	$C^3H^4O^3 = CH^3\text{-}CO\text{-}CO.OH$	bout à 165°
— mésoxalique	$C^3H^2O^5 = CO.OH\text{-}CO\text{-}CO.OH$	fus. à 115°
— phényl-glyoxylique	$C^8H^6O^3 = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO.OH$	»

		Point de fusion.
Acide paratolylcarbonique..........	$CH^3.C^6H^4 - CO.COOH$	»
— diphénylène-acétone carbonique	C^6H^4, C^6H^3 > CO, $CO.OH$	»
— benzoyl-benzoïque...........	$C^6H^5 - CO - C^6H^4 - CO.OH$....	α 194°; β 127°
— dibenzoyl-benzoïque..........	$(C^6H^5.CO)^2.C^6H^3 - CO.OH$..	α 80-82°; β 210-212°

On a, en outre, préparé un certain nombre d'éthers appartenant aux acides acétoniques, par l'action des chlorures d'acides sur les dérivés sodés de l'éther acétique (Franckland et Duppa).

$$\begin{matrix} CH^2 - Na \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} + CH^3.CO.Cl = NaCl + CH^3 - CO - CH^2 - CO.OC^2H^5$$

Acétone carbonate d'éthyle.

Lorsqu'on cherche à saponifier ces éthers par les alcalis, ils donnent de l'alcool, perdent de l'acide carbonique et fournissent un acétone appartenant à la série immédiatement inférieure :

$$CH^3 - CO - CH^2 - CO.OC^2H^5 + H^2O = CO^2 + C^2H^5.OH + CH^3 - CO - CH^3$$

Acétone carbone d'éthyle. Alcool. Acétone.

En traitant l'acétone carbonate d'éthyle ou éther acétyl-acétique par le sodium, on peut encore remplacer 1 ou 2 atomes d'hydrogène du groupe CH^3 par 1 ou 2 atomes de sodium, et faisant alors réagir les iodures alcooliques, on obtient des homologues supérieurs.

Synthèse des acides acétoniques. — Quelques acides acétoniques ont été obtenus synthétiquement. L'acide phényl glyoxylique a été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le cyanure de benzoyle (Claisen). — Il se forme dans l'action du chlorure d'éthyl-oxalyle sur le mercure phényle.

Le mode de synthèse générale (chlorures ou anhydrides d'acides et hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium) permet d'obtenir ces acides.

Le chlorure d'amyl-oxalyle chauffé avec la benzine donne l'éther amylique de l'acide phényl-glyoxylique.

En remplaçant la benzine par le toluène, on obtient l'éther de l'acide para tolylcarbonique (Roser) $CH^3 — C^6H^4 — CO — CO.OH$.

L'anhydride phtalique, réagissant sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, donne l'acide β benzoyl-benzoïque (Friedel et Crafts).

Acide-acétone-alcool. — La glycérine fournit de nombreux produits d'oxydation; nous avons étudié ses dérivés aldéhydiques, et parmi les produits acétoniques, l'acide pyruvique et l'acide mésoxalique. Elle peut donner encore un produit intermédiaire remplissant trois fonctions : c'est l'acide carbacéto-xylique, $C^3H^4O^4$.

CH^3	$CH^2.OH$	$COOH$
|	|	|
CO	CO	CO
|	|	|
$COOH$	$CO.OH$	$COOH$
Acide pyruvique.	A. carbacétoxylique.	A. mésoxalique.

On le prépare en partant de la glycérine, que le perchlorure de phosphore transforme en acide β chloro-propionique ; ce dernier bouilli avec l'oxyde d'argent en grand excès donne du carbacétoxylate d'argent. — On décompose le sel par l'hydrogène sulfuré.

L'acide carbacétoxylique est un liquide épais, isomère avec l'acide malonique $COOH.CH^2.COOH = C^3H^4O^4$.

APPENDICE

—

I. Camphres.

L'étude des aldéhydes serait incomplète si nous ne disions quelques mots des camphres et des quinones, qui se rapprochent des aldéhydes par un certain nombre de réactions, mais qui néanmoins s'en éloignent par leurs caractères généraux et les allures spéciales que leur imprime leur constitution. Nous nous occuperons séparément des camphres et des quinones.

Le camphre des Laurinées est le type de la classe des composés étudiés sous le nom de camphres.

La première indication importante sur sa nature fut donnée par M. Berthelot en 1859. Lorsqu'on chauffe le camphre ordinaire pendant 8 à 10 heures avec une solution alcoolique de potasse, à une température de 200°, il se dédouble en bornéol et camphate de potassium.

$$\underset{\text{Camphre.}}{2\,C^{10}H^{16}O} + KOH = \underset{\text{Camphate de potassium.}}{C^{10}H^{15}O^{2}K} + \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

Cette réaction est entièrement analogue au dédoublement des aldéhydes benzoïque et cinnamique, dans les mêmes conditions. D'ailleurs, le bornéol ne diffère du camphre que par H^2 en plus, et comme sa nature alcool est établie par la formation d'éthers à radicaux acides, on est amené à considérer le camphre comme l'aldéhyde du bornéol.

La transformation inverse avait déjà été faite. Pelouze avait obtenu le camphre en oxydant le bornéol par l'acide chromique.

Cependant le camphre diffère des aldéhydes par un certain nombre de

réactions, et surtout par la propriété qu'il possède de fixer deux radicaux monoatomiques ou un radical quelconque diatomique. — Ainsi, il forme des combinaisons avec l'alcool, les acides azotique, acétique, sulfureux, chlorhydrique, cyanhydrique ; l'aldéhyde, l'hydrate de chloral, etc. (Biot, Ballo, Bineau, Haller, Cazeneuve), et ces composés ne sont nullement comparables à ceux que donnent les aldéhydes. Il ne se combine également ni aux bisulfites alcalins ni à l'aniline.

Le camphre se rapproche dans quelques cas des acétones, parmi lesquelles il ne peut cependant être placé, car il ne se dédouble pas par l'oxydation en deux acides monobasiques.

Les divers chimistes qui se sont occupés de ce composé l'ont rangé alternativement parmi les aldéhydes et les acétones.

Plus récemment, M. Berthelot a proposé de créer une nouvelle classe : *les carbonyles,* voisine des aldéhydes et des acétones, dans laquelle viendraient se ranger le camphre et ses homologues, ainsi que l'oxyde d'allylène et la dyphényl-acétone.

Tandis que les aldéhydes et les acétones dérivent d'hydrocarbures saturés, les carbonyles dérivent d'hydrocarbures non saturés. Cette différence entraîne des propriétés nouvelles ; ainsi, outre leur transformation en alcool par addition d'hydrogène (caractère général de la fonction aldéhyde), ils peuvent fixer de l'eau et donner un acide monobasique. De même l'addition de 3 atomes d'oxygène les transforme en acides bibasiques.

Les dernières expériences de M. de Montgolfier semblent rapprocher davantage le camphre des aldéhydes. Ainsi, ce chimiste a pu obtenir par oxydation directe un acide monobasique $C^{10}H^{16}O^{2}$. Cette réaction se produit avec le camphre sodé $C^{10}H^{15}NaO$, qui, en solution dans un hydrocarbure, absorbe l'oxygène de l'air et donne un mélange *d'acide camphique* et camphorique.

Le même chimiste a montré que l'hydrogène naissant transforme le camphre en 2 bornéols doués du même pouvoir rotatoire, mais en sens inverse et reproduisant chacun séparément le camphre ordinaire par oxydation.



Enfin, la distillation d'un mélange de camphate et de formiate de calcium, suivant le procédé Piria, a donné du camphre, qui peut dès lors être considéré comme l'aldéhyde de l'acide camphique.

Si la fonction du camphre n'est pas encore nettement établie, il en est de même de sa constitution.

On le rattache au cymène (para-méthyl-propyl-benzine), qui prend naissance par déshydratation du camphre sous l'influence de l'anhydride phosphorique (Dumas). Ce cymène est identique à ceux que l'on a retirés des essences de térébenthine, de thym, d'eucalyptus, etc. Inversement, le térécamphène oxydé sous l'influence du noir de platine a fourni le camphre (Berthelot), et M. Riban a pu l'obtenir en assez grande quantité par l'oxydation du camphène lœvogyre retiré de l'essence de térébenthine française.

Or, la constitution des cymènes est connue, les 2 chaînes latérales propyle et méthyle occupent les positions (1) (4), mais on ne sait sur quel point se porte l'hydratation. On ignore également si le camphre est un simple hydrate de cymène (Louiguine et Lipmann) ou bien un produit de substitution.

M. Kekulé fait dériver le camphre du cymène, mais le considère comme une acétone. Il représente la formation d'un acide monobasique par l'action des alcalis et celle d'un acide bibasique par les oxydants, au moyen des formules suivantes :

Camphre.	Bornéol.	Acide campholique.	A. camphorique.
C^3H^7	C^3H^7	C^3H^7	C^3H^7
|	|	|	|
CH	CH	CH	CH
/ \	/ \	/ \	/ \
H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH^3	H^2C CO.OH
| |	| |	|	|
HC CO	HC CH.OH	HC CO.OH	HC CO.OH
⫽ /	⫽ /	⫽ /	⫽ /
C	C	C	C
|	|	|	|
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3

Un grand nombre d'autres formules ont été proposées pour le camphre.

M. Armstrong admet que le camphre est l'anhydride d'un glycol renfermant les deux oxhydryles dans deux atomes de carbone différents, et appartenant à deux chaînes latérales.

M. Flavitzki le représente avec la fonction aldéhyde.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > CH - CH = CH - CH = CH - COH.$$

Enfin, la formule la plus rationnelle paraît être (1) :

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CH - COH \\ \qquad\quad | \\ \qquad HC = CH - CH^2 - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \end{array}$$

Dérivés du camphre. — Le camphre fournit un grand nombre de dérivés, nous ne ferons que signaler ici les plus importants.

Le *chlore*, le *brome* et l'*iode* donnent des produits de substitution dans la partie hydrocarbure ; le *perchlorure de phosphore* agit sur la partie aldéhyde et remplace l'atome d'oxygène par 2 atomes de chlore.

L'acide nitrique donne facilement un dérivé nitré $C^{10}H^{15}(AzO^2)O$ que l'hydrogène naissant transforme en dérivé amidé : l'amido-camphre $C^{10}H^{15}(AzH^2)O$. Ce dernier corps, à la fois amide et aldéhyde, peut perdre de l'eau, par double réaction entre les groupes AzH^2 et COH, et donner la camphimide $C^{10}H^{15}Az$.

Avec le sodium, le camphre donne un dérivé sodé qui, réagissant sur les chlorures ou iodures des radicaux alcooliques, donne les camphres composés de M. Baubigny (2).

Les radicaux acides ne réagissent pas sur ce dérivé sodé, et ne donnent pas d'éthers du camphre, qui jouerait alors le rôle d'un alcool. Le bornéol sodé, au contraire, donne un éther acétique.

L'action du gaz carbonique sur le dérivé sodé donne l'acide campho-carbonique $C^{10}H^{15}O.\ CO^2H$ mêlé de bornéol-carbonate de sodium.

L'acide campho-carbonique a été préparé par M. Haller (3) par l'action des alcalis sur le camphre cyané $C^{10}H^{15}(CAz)O$.

(1) *Dict. de chimie*, par Ad. Wurtz. Supplém[t], p. 398.

(2) Baubigny. *Ann. de Chim. et de Phys.* 1870.

(3) Haller. Thèses de la Faculté des Sciences de Paris. 1879.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène dans l'hydrocarbure par un oxhydryle donne naissance à des composés de la formule $C^{10}H^{15}(OH)O$, que l'on a nommés oxycamphres. Suivant la position de l'oxhydryle, on aura plusieurs isomères ; on en connaît trois. Wheeler obtient un composé fusible à 137° par l'action de la potasse alcoolique sur le camphre monobromé ; Schiff a isolé un isomère fusible à 155° par l'action de l'acide azoteux sur l'amido-camphre, enfin le dédoublement des acides camphoglycuroniques donne le camphérol (O. Schemicdeberg et H. Meyer).

Parmi les produits d'oxydation, nous citerons : 1° l'acide *camphique* $C^{10}H^{16}O^{2}$, qui se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le camphre (Berthelot) ou l'oxydation à froid du camphre sodé (De Montgolfier) ; 2° l'acide *oxycamphique* $C^{10}H^{16}O^{3}$, qui se forme dans les mêmes conditions que le précédent ; 3° l'acide *camphorique* $C^{10}H^{16}O^{4}$, bibasique, qui est le produit ultime de l'oxydation du camphre et que l'on prépare facilement par l'action de l'acide nitrique sur le camphre ordinaire ; 4° l'acide *campholique* $C^{10}H^{18}O^{2}$, qui se forme par l'action de la potasse à haute température ; 5° l'acide *phoronique* $C^{9}H^{16}O^{2}$, retiré par M. de Mongolfier de l'acide camphique brut, qui en renferme 5 % ; 6° l'acide *camphoronique* $C^{9}H^{12}O^{5}$, découvert par M. Kächler dans les eaux mères de la préparation de l'acide camphorique.

On a décrit un certain nombre de sels de ces acides.

Diverses variétés de camphres. — Le camphre des laurinées est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire est égal à 47°,4. On connaît deux autres variétés : le camphre lœvogyre et le camphre inactif.

Camphre lœvogyre. — On l'a retiré de l'essence de matricaire par distillation fractionnée. — Il est semblable en tous points au camphre ordinaire, et n'en diffère que par son pouvoir rotatoire, qui est égal mais inverse : — 47°,4. — L'acide azotique le transforme en acide lœvo-camphorique.

Camphre inactif. — Les huiles essentielles retirées des labiées, telles que romarin, marjolaine, sauge et lavande, abandonnent au bout de quelque temps un produit solide cristallisé, identique au camphre ordinaire, mais n'ayant aucune action sur la lumière polarisée.

L'essence d'absinthe renferme l'absinthol, isomère des camphres, mais ne donnant pas d'acide camphorique par oxydation.

Ces camphres sont-ils isomères ou identiques avec le camphre des Laurinées? c'est ce que l'étude chimique n'a pas encore nettement établi. Quelle que soit la constitution du camphre, on prévoit un grand nombre d'isomères; malheureusement, il est le plus souvent difficile de se procurer ces produits en quantité suffisante pour les étudier d'une manière un peu complète.

On a réuni généralement sous le nom de camphres des produits solides cristallisés, facilement volatils, doués d'une odeur aromatique rappelant plus ou moins celle du camphre des Laurinées.

Ils sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; ils brûlent avec une flamme fuligineuse.

Ils ont pour formule $C^{10}H^{16}O$ ou sont polymères (caryophylline $C^{20}H^{32}O^2$); les déshydratants les transforment en cymène; la potasse alcoolique en acide monobasique et bornéol (ou un isomère) par fixation de 2 atomes d'oxygène (caractère des aldéhydes); l'acide nitrique en acide bibasique, par fixation de 3 atomes d'oxygène, (ce qui les distingue nettement des aldéhydes et des acétones).

On rencontre aussi fréquemment dans la nature le bornéol $C^{10}H^{18}O$, ou ses isomères (essence de houblon, cajeput, coriandre, menthe, etc.), ainsi que ses homologues: camphre de patchouli $C^{15}H^{26}O$.

II. Quinones.

Il nous resterait enfin à parler des quinones, qui dérivent de certains phénols diatomiques (hydroquinones), par perte de deux atomes d'hydrogène (caractère général des aldéhydes).

Les premiers travaux qui aient jeté quelque jour sur les quinones, sont ceux de Græbe, qui a étudié leurs dérivés.

Græbe admet que les quinones renferment deux atomes d'oxygène, unis chacun par une atomicité à deux carbones différents, et entre eux par leur deuxième atomicité : $C^6H^4 < {O \atop O} >$ quinone.

Les quinones seraient donc caractérisées par le groupe $(O^2)''$ diatomique. Par l'action des réactifs, les oxygènes étant séparés, on doit obtenir les dérivés des diphénols correspondants ; il résulte de cette constitution que les quinones ne sont en rien comparables aux aldéhydes ou aux acétones, dont les dérivés correspondent à des glycols ayant leurs deux oxhydryles unis au même atome de carbone.

Dans certains cas cependant, on doit admettre que les atomes d'oxygène n'ont entre eux aucune liaison, et que chacun d'eux est uni à l'atome de carbone voisin par ses deux atomicités, le corps est alors une diacétone. C'est ce que M. Fittig (1) a montré pour l'anthraquinone $C^6H^4 < {CO \atop CO} > C^6H^4$; de nombreux faits sont venus à l'appui de cette formule. — 1° M. Kekulé a obtenu la transformation de l'acide benzoïque en eau et anthraquinone ; 2° MM. Picard, Friedel et Crafts l'ont obtenue synthétiquement par l'action du chlorure de phtalyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium ; 3° la transformation de l'acide β benzoyl-benzoïque en anthraquinone, par perte d'eau sous l'influence de l'anhydride phosphorique :

$$CO < {C^6H^4.H \atop C^6H^4.CO.OH} = H^2O + CO < {C^6H^4 \atop C^6H^4} > CO$$

Le phénantraquinone est aussi une diacétone ; entre autres caractères, elle se combine avec les bisulfites alcalins.

Les quinones ont une grande tendance à donner des produits de substitution, on en connaît un très-grand nombre, et plusieurs sont employés industriellement à la fabrication de matières colorantes.

(1) Fittig. *Bulletin de la Société Chimique*, t. XIX, p. 519.

Le chlore, et surtout le brome, donnent les quinones chlorées ou bromées.

L'acide nitrique donne des dérivés nitrés que l'hydrogène naissant transforme en amides, ces dernières par les réducteurs (sulfhydrate d'ammoniaque) fournissent des composés azoïques.

Les dérivés amidés se forment également par l'action de l'ammoniaque et des amines (éthylamine, aniline, toluidine) sur les dérivés chlorés.

Ces dérivés chlorés, traités par la potasse, remplacent Cl par OH, et donnent les oxyquinones dont on connaît un grand nombre et que la théorie fait prévoir plus nombreuses encore (nous citerons l'alizarine qui est la dioxy-anthraquinone $C^{14}H^6(O^2)''(OH)^2$.

L'acide sulfurique donne des acides sulfoniques, ainsi l'anthraquinone donne l'acide anthraquinone monosulfonique $C^{14}H^7(SO^3H)O^2$ et l'acide disulfonique $C^{14}H^6(SO^3H)^2O^2$.

Les produits de substitution ou d'addition dans le groupe (O^2) sont moins nombreux, et l'on peut dire qu'il y a une grande stabilité dans cette partie des composés quinoniques; cependant le perchlorure de phosphore remplace $(O^2)''$ par Cl^2, mais la réaction va toujours plus loin, et un atome de chlore se substitue à un atome d'hydrogène du noyau hydrocarboné. Ainsi la quinone ordinaire $C^6H^4(O^2)''$ donne la trichlorobenzine $C^6H^3Cl(Cl^2)$, l'anthraquinone donne le trichloro-anthracène, mêlé de produits plus substitués (Graebe et Liebermann).

L'ammoniaque n'agit pas identiquement sur toutes les quinones.

Avec la phénanthraquinone on obtient des dérivés dans lesquels le composé quinonique se comporte comme une acétone ; c'est ainsi que l'ammoniaque et les amines remplacent O par $(AzH)''$ ou $(AzCH^3)''$ (Zincke) :

Avec l'ammoniaque on obtient la phénanthraquinonimide $C^{14}H^8\left\{\begin{matrix}O\\AzH\end{matrix}\right.$.

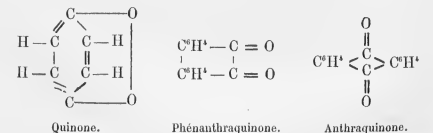
Avec la méthylamine, on a un composé cristallisé qui a probablement la formule $C^{14}H^8\left\{\begin{matrix}O\\Az(CH)^3\end{matrix}\right.$.

Dans les mêmes conditions, la quinone et la naphtoquinone eussent donné 1 molécule d'hydroquinone, et le reste de l'amine se fût uni à une deuxième molécule de quinone. Il résulte même des expériences les plus récentes que le groupe O^2 reste intact, et qu'il y a substitution du résidu d'amine mono-atomique à une atome d'hydrogène.

Ainsi M. Plimpton a obtenu par l'action de la diméthylamine sur la naphtoquinone le composé $C^{10}H^5Az(CH^2)^2.O^2$; M. Wülffring a préparé des produits analogues en faisant agir la méthylamine sur la thymoquinone.

L'anhydride acétique se combine à la quinone (chauffée en tubes scellés à 100°) et donne un produit en belles aiguilles incolores, fusibles à 120°. L'eau le décompose en acide acétique et hydroquinone (Sarauw) (1). Il a pour formule $C^6H^4(OC^2H^3O)^2$: diacétyl-hydroquinone.

Nous venons de voir deux classes de quinones : 1° les quinones de Græbe, caractérisées par 2 atomes d'oxygène unis entre eux et à 2 atomes de carbone (quinone ordinaire, naphtoquinone) ; 2° les quinones jouant le rôle de diacétones, dans lesquelles les deux atomes d'oxygène ne sont pas unis entre eux, mais sont liés chacun à un atome de carbone par leurs deux atomicités (phénanthraquinone). M. E. de Sommaruga (2) ajoute une 3e classe dans laquelle les 2 oxygènes sont unis individuellement à deux atomes de carbone, liés chacun par une atomicité à deux restes benzéniques (anthraquinone).



Quinone. Phénanthraquinone. Anthraquinone.

(1) Sarauw. *Bul. de la Soc. chim.*, 1882.
(2) Sommaruga. *Bul. de la Soc. chim.*, 1880.

Le seul caractère qui puisse rapprocher les quinones des aldéhydes est leur transformation en hydroquinones sous l'influence de l'hydrogène naissant. Nous ne croyons pas qu'il soit suffisant pour que l'on puisse classer les quinones proprement dites parmi les aldéhydes, on doit en faire un groupe spécial et les rapprocher des phénols diatomiques, dont elles dérivent.

Quant à celles qui fonctionnent comme diacétones, on devra sans doute en faire un groupe à part parmi les quinones, ou mieux les classer parmi les acétones dont elles partagent les caractères; à ce groupe appartiendraient les quinones des deux dernières classes.

CONCLUSION

Considérant le mot *aldéhyde* dans sa plus large acception, nous avons étudié dans ce travail tous les composés qui dérivent des alcools par perte de 2 atomes d'hydrogène. A ce titre, nous avons examiné successivement les aldéhydes proprement dites, les acétones, les camphres et les quinones.

Tous les composés appartenant à ces diverses classes possèdent une propriété générale et caractéristique : sous l'influence de l'hydrogène naissant, ils fixent 2 atomes d'hydrogène et régénèrent l'alcool correspondant. Cette propriété justifie le nom général d'aldéhydes qui leur a été attribué ; mais alors, il faudrait un autre nom pour désigner les aldéhydes proprement dites.

Il nous paraît toutefois nécessaire de séparer ces différents groupes.

Les aldéhydes et les acétones présentent un certain nombre de caractères communs, et on doit les rapprocher au même titre que les alcools primaires et secondaires dont elles sont les aldéhydes.

La réaction qui différencie ces deux groupes est d'ailleurs la même, et provient de la nature du carbone auquel est fixé l'oxhydryle dans les alcools, l'atome d'oxygène dans les aldéhydes et acétones.

Les aldéhydes sont des composés intermédiaires entre les alcools et les acides, les réactions que l'on pourra effectuer tendront à les ramener vers la fonction alcool ou vers la fonction acide. — Les acétones se comporteront comme les aldéhydes avec les réactifs de la première catégorie, elles différeront complétement avec les réactifs de la seconde. Elles sont, en effet, le produit de l'oxydation ultime des alcools secon-

daires, et leur molécule est détruite par une oxydation plus profonde ; les aldéhydes, au contraire, peuvent s'oxyder et donner un acide.

Il n'en est pas de même des camphres. Nous avons vu que ces corps présentent quelques réactions qui les rapprochent tantôt des aldéhydes, tantôt des acétones, et possèdent de plus des caractères particuliers : fixation d'une molécule d'eau pour donner un acide monobasique, transformation en acide bibasique par absorption de 3 atomes d'oxygène. L'ensemble de leurs réactions justifie la création d'une nouvelle classe de composés, ainsi que l'a fait M. Berthelot.

Enfin, les quinones proprement dites doivent être séparées des acétones, à cause de la résistance spéciale que présente le groupe O^2 à l'action des réactifs, et de leur tendance à donner des produits de substitution, au lieu des produits d'addition si caractéristiques pour les aldéhydes et les acétones.

BIBLIOGRAPHIE

Derosne. — Ann. de chimie, T. LXIII, p. 267. Sur la distillation de l'acétate de cuivre et sur ses produits. 1807.

Chenevix. — Ann. de chimie et de phys., T. XLIX, p. 5. Sur l'acide acétique et quelques acétates. 1809.

Liebig. — Ann. de chimie et phys., T. XLIX, p. 139. Sur les combinaisons formées par l'action du chlore sur l'esprit pyro-acétique. 1832.

Dumas. — Ann. de chimie et de phys., T. XLIX, p. 208. Sur l'esprit pyro-acétique. 1832.

Liebig. — Ann. de chimie et de phys., T. LIX, p. 289. Sur les produits d'oxydation de l'alcool. 1835.

Laurent. — Ann. de chimie et de phys., T. LIX, p. 402. Sur le benzoyle et la benzimide. 1835.

A. Laurent. — Comp. rend., T. III, p. 790. Recherches sur l'acide camphorique. 1836.

Liebig et **Pelouze.** — Ann. de chimie et de phys., T. LXIII, p. 142. Note sur l'acétone. 1836.

A. Laurent. — Ann. de chimie et de phys., T. LXVI, p. 318. Sur l'acétone, le chlorure et l'hydrure d'aldéhyde. 1837.

Dumas et **Peligot.** — Comp. rend., T. IV, p. 496. Sur la nature du camphre ordinaire. 1837.

Ch. Zeise. — Ann. de chimie et de phys., T. LXXII, p. 115. Observations sur la préparation de l'acétone. 1839.

G. Chancel. — Compt. rend., T. XX, p. 865. Sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux. 1845.

G. Chancel. — Comp. rend., T. XX, p. 1580. Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés. 1845.

Melsens. — Comp. rend., T. XXI, p. 81. Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution. 1845.

Bussy. — Comp. rend., T XXI, p. 84. Mémoire sur l'aldéhyde œnanthylique. 1845.

G. Chancel. — Comp. rend., T. XXI, p. 905. Recherches sur l'acide valérique. 1845.

W. et **R. Rogers.** — Journ. de phys., (3) T. XI, p. 467. Préparation de l'aldéhyde. 1847.

J. Bouis. Ann. de chim. et de phys. (3) T. XXI, p. 111. Nouvelles combinaisons obtenues par l'action du chlore sur l'esprit de bois.

Berthelot. — Ann. de chimie et de phys., T. XXXIII, p. 300. Décomposition de l'acide acétique par l'action de la chaleur. 1851.

Bertagnini. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. XXXVIII, p. 370. Sur les combinaisons de quelques huiles volatiles avec les bisulfites alcalins. 1853.

Voelkel. — Journal de pharm. et de chimie, T. XXV, p. 159. Présence de l'aldéhyde parmi les produits de la distillation du sucre. 1854.

Parkinson. — Journ. de pharm. et de chimie, T. XXVI, p. 395, et Annalen der Chem. und Phar., T. XC, p. 114. Sur l'aldéhyde de l'acide valérique. 1854.

Stædeler. — Ann. de chimie et de phys., T. XLII, p. 226. Recherches sur l'acétone. 1854.

Limpricht. — Ann. de chimie et de phys., T. XLIII, p. 488, et Journ. de pharm. et de chimie, T. XXVII, p. 318. Sur les combinaisons des acétones avec les bisulfites alcalins. 1855.

Limpricht. — Ann. de chimie et de phys., T. XLIII, p. 490. Sur l'aldéhyde caprylique. 1855.

J. Bouis. — Comp. rend., T. XLI, p. 603. Sur la formation de l'aldéhyde caprylique. 1855.

Nattanson. — Ann. de chimie et de phys., T. XLIV, p. 360. Substitution des radicaux d'aldéhyde, $C^n H^{2n-1}$, à l'hydrogène de l'ammoniaque. 1855.

Limpricht et **Ritter**. — Journ. de phar. et de chimie, (3) T. XXX, p. 396. Préparation des aldéhydes. 1856.

Piria. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. XLVIII, p. 113. Sur la transformation de quelques acides dans les aldéhydes correspondantes. 1856.

Kolbe. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. XLVIII, p. 189. Sur un nouveau mode de formation de l'hydrure de benzoyle et sur la constitution des aldéhydes. 1856.

Wurtz. — Ann. de chimie et de phys., T. XLVIII, p. 370. Recherches sur l'acétal. 1856.

Friedel. — Comp. rend., T. XLV, p. 1013, et Bull. de la Soc. de chimie, 1857, p. 3 et 27. Sur la constitution des acétones. 1857.

Wurtz. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. XLIX, p. 58. Action du chlore sur l'aldéhyde. 1857.

Lieben. — Compt. rend., T. XLVI, p. 662. Recherches sur l'aldéhyde. 1858.

Wurtz. — Compt. rend., T. XLVII, p. 346. Ethers du glycol. 1858.

Wurtz et Frapolli. — Compt. rend., T. XLVII, p. 418. Transformation de l'aldéhyde en acétal. 1858.

Friedel. — Compt. rend., T. XLVII, p. 552. Note sur la production des acétones mixtes. 1858.

Maxwel Simpson. — Compt. rend., T. XLVII, p. 874. Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde. 1858.

Limpricht. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. LII, p. 110. Transformation des aldéhydes en alcool. 1858.

Debus. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. LII, p. 114. Sur quelques produits d'oxydation de l'alcool. 1858.

Lieben. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. LII, p. 313. Action du chlore sur l'alcool hydraté. Dérivés chlorés de l'acétal. 1858.

Berthelot. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. LIII, p. 158. Formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates et sur les butyrates. 1858.

Geuther. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. LIV, p. 231. Sur une combinaison d'aldéhyde avec l'acide acétique anhydre. 1858.

Geuther. — Ann. de chimie et de phys., (3) T. LIV, p. 231. Sur la constitution de l'aldéhyde et du chlorure d'éthylène. 1858.

Fittig. — Répert. de chimie pure. 1858-1859, p. 380, et annalen der Chemie und Pharm. T. CX, p. 17. Sur quelques produits de la distillation sèche des acétates.

Péan de St-Gilles. — Comp. rend., T. XLVII, p. 555. Recherches sur l'oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse. 1858-1859.

Limpricht. — Ann. de chimie et de phys., T. LV, p. 395. Production d'acétone dans l'oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse. 1859.

A. Wurtz. — Ann. de chim. et de phys., (3) T. LV, p. 413. Mémoire sur les glycols ou alcools diatomiques. 1859.

A. Wurtz. — Répert. de chimie pure, 1859, p. 184. Action du bromure de phosphore sur les aldéhydes.

Stœdeler. — Répert. de chimie pure 1859, p. 306. Sur la préparation de l'aldéhyde.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys. (3) T. LVI, p. 78. Sur le camphre de Bornéo ou Camphol. 1859.

Debus. — Ann. de chimie et de phys. (3) T. LVI, p. 336. Sur l'oxydation du glycol et sur quelques sels de l'acide glyoxylique. 1859.

A. Riche. — Comp. rend., T. XLIX, p. 176. Recherches sur l'acétone. 1859.

Stœdeler. — Ann. de chimie et de phys., T. LVII, p. 489, et répert. de chimie pure. 1860, p. 22. Recherches sur l'acétone.

C. Friedel. — Bull. de Soc. chimique, 1859, p. 59. Action du perchlorure de phosphore sur la butyrone.

R. Fittig. — Répert. de chim. pure, 1860, p. 124. Sur l'acétone et quelques corps qui en dérivent.

Liébig. — Répert. de chimie pure, 1860, p. 181, et annalen der Chemie und Pharm., T. CXIII, p. 246. Sur la transformation du cyanogène en oxamide.

Geuther et Cartnell. — Jour. de pharm. et de chim., T. XXXVII, p, 73. Combinaisons des aldéhydes avec les acides. 1860.

R. Fittig. — Journ. de pharm. et de Chim., T. XXXVII, p. 465, et annalen der Chemie und Pharm., T. CXIV, p. 66. Sur la préparation des alcools avec les aldéhydes.

Bauer. — Comp. rend., T. LI, p. 55. Sur un nouveau corps isomérique de l'aldéhyde.

Pébal et Freund. — Répert. de chim. pure, 1861, p. 11 et 193. Note sur la synthèse des acétones et sur la nature des acétones.

R. Fittig. — Répert. de chimie pure et appliquée, 1861, p. 259. Décomposition de certaines aldéhydes sous l'influence de la chaux caustique.

A. Wurtz. Comp. rend., T. LIII, p. 378. Sur une combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène. 1861.

N. Zinin. — Ann. de chim. et de phys.. T. LXIII, p. 373. Sur le benzile. 1861.

A. Wurtz. — Comp. rend., T. LIV, p. 915, et Répert. de chim. pure, 1862, p. 236. Transformation de l'aldéhyde en alcool.

C. Friedel. — Comp. rend., T. LV, p. 53. Transformation des aldéhydes et des acétones en alcool. 1862.

Beilstein et Rieth. — Bulletin de la Soc. chimique. 1863, p. 242. Action des aldéhydes sur le zinc-éthyle.

Berthelot. — Compt. rend., T. LVI, p. 700, et Ann. de chim. et de phys (3) T. LXVIII. p. 368. Action de la chaleur sur les aldéhydes. 1863.

Lorin. — Compt. rend., T. LVI, p. 845. Action de l'hydrogène développé par l'ammoniaque et le zinc, pour la transformation de l'aldéhyde et de l'acétone en alcools correspondants. 1863.

Berthelot et Péan de St-Gilles. — Compt. rend., T. LVI, p. 1170, et Ann. de chim. et de phys. (4) T. I, p. 382. Action du cyanogène sur l'aldéhyde.

Linnemann. — Ann. de chim. et de phys., T. LXVIII, p. 497. Action du brome sur l'acétone. 1863.

Hardy. — Ann. de chim. et de phys., T. LXIX, p. 291. Sur quelques matières ulmiques dérivées de l'acétone. 1863.

Wurtz. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. II, p. 438. Transformation de l'aldéhyde en alcool, et p, 441. Transformation du valéral en alcool amylique. 1864.

Wurtz. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. III, p. 143. Produits d'oxydation de l'hydrate d'amylène. 1864.

Wanklyn et Erlenmeyer. — Bulletin de la Soc. chimique, 1864, p. 282. Produits d'oxydation de l'alcool hexylique β.

A. H. Church. — Bull. de la Soc. chim., T. I, p. 190. Sur quelques réactions de l'hydrure de benzoïle.

Boutlerow. — Bull. de la Soc. chimique, T. II, p. 106. Sur l'alcool pseudobutylique tertiaire. 1864.

Mulder. — Bull. de la Soc. chimique, T. II, p. 211, et Journal für praktische Chemie, T. XCL, p. 479. Transformation de l'acétone en acide oxalique. 1864.

Carius. — Ann. de chim. et de phys. (4) T. III, p. 486. Sur l'isomérie des aldéhydes avec les oxydes des radicaux des alcools diatomiques. 1864.

Carstendjaën. — Journ. de pharm. et de chim. T. XLV, p. 100. Sur un nouveau mode de production des aldéhydes. 1864.

Tollens et Fittig. — Journ. de Pharm. et de Chim., T. XLVI, p. 310. Sur la nature du camphre. 1864.

Schiff. — Compt. rend. T. LVIII, p. 367, et Bull. de la Soc. chimique, 1864, p. 469. Sur une nouvelle série de bases organiques.

Schiff. — Compt. rend. T. LIX, p. 35. Sur quelques dérivés phéniques des aldéhydes. 1864.

Michaelson. — Compt. rend. T. LIX, p. 388. Note sur les aldéhydes propylique et butylique.

Carius. — Bull. de Soc. chimique, T. III, p. 133. Action de l'eau à 160° sur le bromure d'éthylène. 1865.

Knop. — Bull. de la Soc. chimique, 1865, p. 212, et Annalen der Chem. und Pharm. T. CXXX, p. 253. Sur une combinaison de cyanamide et d'aldéhyde.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. VI, p. 399. Chaleur dégagée dans la formation des aldéhydes. 1865.

Schiff. — Compt. rend. T. LX, p. 32. Action des aldéhydes sur les amines. 1865.

Harnitz-Harnitzki. — Compt. rend., T. LX. p. 569. Sur les combinaisons de la glycérine avec les aldéhydes. 1865.

Friedel. — Compt. rend., T. LX, p. 930. Synthèse nouvelle de l'acétone. 1865.

Linneman. — Bull. de la Soc. chimique, T. IV, p. 274. Action de l'acide sulfurique et du zinc sur la benzophénone. 1865.

Borsche et Fittig. — Bull. de la Soc. chimique, T. IV, p. 362, et Annalen der Chem. und Pharm., T. CXXXIII, p. 111. Sur quelques dérivés de l'acétone et sa transformation en allylène. 1865.

Schiff. — Compt. rend., T. LXI, p. 45. Note sur l'action des aldéhydes sur la rosaniline.

H. Baubigny. — Journ. de pharm. et de chim. (4), T. IV, p. 203, et Compt. rend., T. LXIII, p. 221. Sur certains dérivés du camphre. 1866.

Vanklyn. — Bull. de la Soc. chimique, T. VI, p. 206, et Ann. de chim. et de pharm., T. CXXXVII, p. 256. Action de l'oxyde de carbone sur le sodium éthyle. 1866.

Linnemann. — Ann. de chim. et de phys., T. VIII, p. 498. Nouvelle synthèse de l'acétone. 1866.

Kolbe et Wischin. — Bull. de la Soc. chimique, T. VII, p. 172. Sur l'aldéhyde phtalique. 1867.

Grimaux. — Bull. de la Soc. chimique, 1867, p. 378. Constitution de l'hydrobenzoïne et des corps qui s'y rattachent.

Schiff. — Compt. rend., T. LXV, p. 320. Sur les monamines dérivées des aldéhydes.

Simpson et Gauthier. — Compt. rend., T. LXV, p. 414. Sur une combinaison directe d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique. 1867.

Bœyer. — Ann de chim. et de phys., (4) T. X, p. 490. Sur les produits de condensation de l'acétone. 1867.

Schiff. — Ann. de chim. et de phys (4), T. X, p. 508. Dérivés aldéhydiques du sulfate d'aniline. 1867.

E. Paterno. — Compt. rend. T. LXVII, p. 456. Sur l'aldéhyde bichlorée. 1868.

Hoffmann. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XIV, p. 456. Sur l'aldéhyde méthylique.

Friedel. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XVI, p. 310. Recherches sur les acétones et sur les aldéhydes, et p. 377. Action de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes. 1869.

Paterno et Amato. — Compt. rend., T. LXIX, p. 479. Sur la synthèse de l'aldéhyde crotonique. 1869.

Beilstein et Kuhlberg. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XVII, p. 460. Dérivés chlorés et nitrés des aldéhydes benzyliques. 1869.

Popoff. — Bull. de la Soc. chimique, T. XII, p. 49. Oxydation des acétones. 1869.

G. Glinsky. — Bull. de la Soc. chimique, T. XII, p. 50. Aldéhyde monochlorée.

Zinin. — Bull. de la Soc. chimique, T. XII, p. 56. Action de l'acide cyanhydriquo sur l'essence d'amandes amères. 1869.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XX, p. 477. Hydrogénation des aldéhydes. 1870.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XX, p. 493. Action de l'acide iodhydrique sur l'aldéhyde benzoïque. 1870.

I. Pierre et Puchot. — Compt. rend., T. LXX, p. 434. Nouvelles études sur les aldéhydes propylique, butylique et amylique. 1870.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys. (4) T. XIX, p. 427. Sur l'oxydation des carbures d'hydrogène. 1870.

A. Rossel. — Ann. de chim. et do phys., (4) T. XIX. p. 466. De l'aldéhydo anisique. 1870.

B. Credner. — Bull. de la Soc. chimique, T. XIII, p. 453. Action de l'aldéhyde salicyliquo sur l'acétamide. 1870.

Schorlemmer. — Bull. de la Soc. chimique, T. XIV, p. 251. Sur les combinaisons octyliques. 1870.

E. Roth. — Bull. de la Soc. chim., T. XIV, p. 304. Sur quelques combinaisons de l'aldéhyde benzoïque avec les monamides primaires. 1870.

J. Personne. — Bull. de la Soc. chimique, T. XIV, p. 381. Transformation du chloral en aldéhyde. 1870.

F. Melms. — Bull. de la Soc. chimique, T. XIV, p. 395. Action de l'acide cyanique sur l'acroleïne. 1870.

A. Wurtz. — Compt.-rendus, T. LXXIII, p. 528. Action du chlore sur l'aldéhyde. 1871.

Kreamer et Pinner. — Journ. de pharm. et de chim., (4) T. XIV, p. 159. Action du chlore sur l'aldéhyde. 1871.

G. Glinski. — Bull. de la Soc. chimique, T. XV, p. 75. Sur l'hydrate de l'aldéhyde chloracétique. 1871.

L. Médicus. — Annalen der Chem. und Phar., T. CLVII, p. 44, et bull. de la Soc. chimique, T. XV, p. 99. Combinaison de quelques aldéhydes avec les amides. 1871.

O. Jacobsen. — Bull. de la Soc. chimique, T. XV, p. 212. Sur les produits de substitution chlorés de l'éther. 1871.

H. Abeljans. — Bull. de la Soc. chimique, T. XVI, p. 279. Recherches sur l'éther bichloré. 1871.

J. Battershall. — Bull. de la Soc. chimique, T. XVI, p. 337, et Zeilschrifs für Chemie, T. VI, p. 292. Sur l'aldéhyde du groupe naphtaliquo. 1871.

A. Wurtz. — Journ. de pharm. et de chim., (4) T. XVI, p. 119. Sur un aldéhydealcool. 1872.

Byasson. — Journal de pharm. et de chim. (4) T. XVI. Sur le sulfhydrate de chloral.

A. Kékulé et Zincke. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XXV, p. 139, et Bull. de la Soc. chimique, T. XVI, p. 274. Sur les modifications polymériques de l'aldéhyd

J. Riban. — Compt.-rendus, T. LXXV, p. 96. Sur les aldéhydes condensées avec élimination d'eau ou aldanes. 1872.

Bouchardat. — Ann. de chim. et de phys., T. XXV, p. 103. Transformation de l'acétone en un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrure d'hexylène. 1872.

Emmerling et Engler. — Ann. de chim. et de phys., T. XXV, p. 133 et 189. Sur les dérivés de l'acétophénone.

A. Oppenheim. — Journ. de pharm. et de chim., T. XVI, p. 393. Synthèse du camphre. 1872.

A. Popoff. — Bull. de la Soc. chimique, T. XVII, p. 268. Sur l'oxydation des acétones pour arriver à connaître la constitution des acides et des alcools. 1872.

A. Popoff. — Bull. de la Soc. chimique, T. XVII, p. 496. Sur l'oxydation des acétones de l'acide phénylacétique. 1872.

O. Wallach. — Bull. de la Société chimique, T. XVII, p. 406. Action de quelques dérivés amidés sur le chloral. 1872.

A. Bœyer. — Bull. de la Soc. chimique, T. XVII, p. 276 et 437. Combinaisons des aldéhydes avec les phénols. 1872.

Kékulé. — Ann. de chim. et de phys., (4) T. XXVI, p. 121. Sur le glycol butylénique. Nouveau produit de condensation de l'aldéhyde. 1872.

E. Ador. — Ann. de chim. et de phys. (4), T. XXVI, p. 420. Aldéhyde diphtalique.

E. Linnemann. — Ann. de chim. et de phys. (4), T. XVI, p. 565. Aldéhyde propionique. 1872.

M. Tawildarow. — Bull. de la Soc. chimique, T. XVIII, p. 231. Combinaison de l'aldéhyde avec l'acétamide. 1872.

A. Bœyer. — Bull. de la Soc. chimique, T. XIX, p. 264. Combinaison des aldéhydes avec les phénols et les hydrocarbures aromatiques.

Wurtz. — Ann. de chim. et de phys. (4), T. XXV, p. 554. Note sur l'action du chlore sur l'aldéhyde. 1872.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys. (4), T. XXIX, p. 314. Recherches calorimétriques sur l'aldéhyde. 1873.

A. Bœyer. — Bull. de la Soc. chim., T. XX, p. 207, et T. XXIII, p. 359. Sur les combinaisons d'aldéhyde et de benzine. — Action du chloral et de l'aldéhyde sur le toluène. 1873.

Œchsner et Pabst. — Journ. de pharm. et de chim., T. XIX, p. 458. — De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone. 1874.

Berthelot. — Compt. rendus, T. LXXIX, p. 1100. Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire. 1874.

Berthelot. — Compt. rendus, T. LXXIX, p. 1093. Sur une nouvelle classe de composés organiques : les carbonyles, et sur la véritable fonction du camphre ordinaire. 1874.

Berthelot. — Compt. rend., T. LXXX, p. 1425. Sur la synthèse du camphre par l'oxydation des camphènes. 1874.

M. Nencki. — Bull. de la Soc. chimique, T. XXII, p. 166. Sur quelques combinaisons de l'aldéhyde. 1874.

A. Saytzeff. — Bull. de la Soc. chimique, T. XXII, p. 186. Sur la réduction du chlorure de succinyle. 1874.

C. Bischoff. — Bull. de la Soc. chimique, T. XXII, p. 282. Sur quelques dérivés de l'uréthane. 1874.

Névolé. — Bull. de la Soc. chimique, T. XXV, p. 289. Transformation du glycol isobutylique en aldéhyde. 1875.

Heintz. — Journ. de phar. et de chim. T. XXIV, p. 186. Sur les dérivés ammoniacaux des acétones. 1876.

K. Reimer. — Journal de pharm. et de chim. T. xxiv, p. 292, et bull. de la Soc. chimique, T. xxvi, p. 457. Nouveau mode de formation des aldéhydes aromatiques. 1876.

Berthelot. Compt. rendus, T. lxxxii, p. 119. Recherches sur l'aldéhyde. 1876.

Wurtz. — Compt.-rendus, T. lxxxiii, p. 255. Note sur le paraldol, modification isomérique de l'aldol. 1876.

J. Curie et Millet. — Compt. rendus, T. lxxxiii, p. 745. Sur une combinaison de chloral et de chlorure acétique. 1876.

E. Grimaux. — Compt. rendus, T. lxxxiii, p. 825. Sur l'aldéhyde téréphtalique. 1876.

Wurtz. — Compt. rendus, T. lxxxiii, p. 1259. Sur quelques dérivés du dialdol. 1876.

C. Gundelach. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxvi, p. 44. Aldéhyde isotoluique.

Friedel et Crafts. — Compt. rendus, T. lxxxiv, p. 1450, et T. lxxxv, p. 673. Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones. Synthèse de la benzophénone. 1877.

Schiff. — Journ. de pharm. et de chim. (4), T. xxvi, p. 323. Sur un produit d'addition du chlorure d'acétyle et de l'aldéhyde. 1877.

Mazzara. — Journ. de pharm. et de chim. (4), T. xxvi, p. 454. Sur un nitro-dérivé de l'aldéhyde-benzoïque. 1877.

C. Reimer et F. Tiemann. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxvii, p. 121 et 420. Action du chloroforme sur les phénates alcalins et les phénols. 1877.

D. Payloff. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxvii, p. 263. Action des chloruros des radicaux acides sur les composés zinco-organiques. 1877.

L. Rúgheimer et Steadel. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxviii, p. 186. Action de l'ammoniaque sur le phénylchloracétylo. 1877.

Demole. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxx, p. 198. Ethyl-méthyl-acétone hexabromée. 1878.

De Montgolfier. — Annales de chim. et de phys., (5) T. xiv, p. 5. Sur les isomères et les dérivés du camphre et du bornéol. 1878.

A. Etard. — Journ. de pharm. et de chim., (4) T. xxvii, p. 271. Sur les acétones monochlorées. 1878.

Reimer et Tiemann. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxx, p. 289. Sur les acides ortho et para-aldéhydosalicylique, l'acide ortho-aldéhydo-paroxybenzoïque, et sur leur transformation en acide phénoldicarbique.

A. Haller. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris. Contributions à l'étude du camphre. 1879.

Hanriot. — Ann. de chim. et de phys., (5) T. xvii, p. 62. Dérivés de la glycérine. 1879.

A. Renard. — Ann. de chim. et de phys., (5) T. xvii, p. 289. Oxydation des alcools par l'électrolyse. 1879.

H. Schiff. — Bull. de la Soc. Chim., T. xxxi, p. 321. Dérivés aldéhydiques des amines et des urées.

Th. Gœtschmann. Bull. de la Soc. Chim., T. xxxii, p. 519. Sur la méthyl et la diméthylacétonine.

Loir. — Ann. de chim. et de phys., (5) T. xviii, p. 125. Sur la double fonction chimique (alcool aldéhyde) de divers acides monobasiques organiques. 1879.

Linnemann. — Bull. de la Soc. chim. T. xxxi, p. 363. Action de la chaleur sur le propylglycol. 1879.

Tiemann et Schotten. — Bull. de la Soc. chimique, T. xxxi, p. 426. Sur les trois aldéhydes oxytoluiques dérivées des crésylols isomériques par l'action du chloroforme, et sur les acides oxytoluiques correspondants. 1879.

E. de Sommaruga. Bull. de la Soc. Chim., T. xxxiii, p. 323. Action de l'ammoniaque sur les quinones.

G. de Bechi. Bull. de la Soc. Chim., T. xxxiii, p. 126. Nouveau mode de formation des acétones.

Barbier. — Compt-rendus, T. xc, p. 37. Action de l'anhydride acétique sur quelques aldéhydes-phénols. 1880.

Berthelot. — Compt.-rendus, T. xc, p. 42. Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral. 1880.

A. Etard. — Compt.-rendus, T. xc, p. 534. Sur la synthèse des aldéhydes aromatiques. Essence de cumin. 1880.

H. Engel et **de Girard.** — Compt.-rendus, T. xc, p. 692. Sur un mode de production de l'acétal. 1880.

Th. Zincke. — Bull. de la Soc. chim., T. xxxiv, p. 433. Action de l'ammoniaque et des amines sur les quinones.

Hessart. — Journ. de pharm. et de chim., (5) T. i, p. 112. Sur l'aldéhyde de l'acide phtalique. 1880.

J. de Girard. — Compt.-rendus, T. xci, p. 629. Sur le propylacétal et l'isobutylacétal.

Newburg. — Compt.-rendus, T. xcii, p. 196. Sur la préparation de l'aldéhyde crotonique. 1881.

Grimaux et **P. Adam.** — Compt.-rendus, T. xcii, p. 300. Sur les dérivés de l'acroleïne. 1881.

L. Roser. — Bull. de la Soc. Chim., T. xxxvi, p. 451 et T. xxxviii, p. 69. Synthèse des acides acétoniques. 1881.

Th. Zincke. — Bull. de la Soc. chim., T. xxxvi, p. 615. Action des amines sur les quinones.

Pinner. — Bull. de la Soc. Chim., T. xxxvi, p. 663. Sur la condensation de l'acétone.

Hanriot. — Compt. rendus, T. xcii, p. 502. Action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde. 1881.

Æconomidès. — Compt. rend., T. xcii, p. 884. Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde. — p. 886. Préparation de l'acétal isobutylique. 1881.

Wurtz. — Compt. rend., T. xcii, p. 1138. Sur la préparation de l'aldol. 1881.

Hanriot et Æconomidès. — Compt. rend., T. xciii, p. 463. Sur la métaldéhyde.

Hanriot. — Ann. de chim. et de phys., (5) T. xxv, p. 219. Sur l'éther bichloré symétrique. 1882.

V. Mayer et E. Treadwell. — Bull. de la Soc. Chim., T. xxxvii, p. 60. Sur une nouvelle série de bases organiques volatiles. 1882.

F. Tiemann et Friedlander. Bull. de la Soc. chim., T. xxxvii, p. 357. Sur les amido-acides dérivés des cyanhydrines de l'aldéhyde benzoïque, de l'acétone et la diéthylacétone. 1882.

E. Sarrauw. — Bull. de la Soc. chim. T. xxxvii, p. 415. Sur la quinone et quelques uns de ses dérivés.

M. Berthelot. — La synthèse chimique.

A. Wurtz. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée,

A. Wurtz. — Traité élémentaire de chimie médicale.

A. Naquet. — Principes de chimie fondée sur les théories modernes.

R. Fittig. — Traité de chimie organique.

